

**Übergangsmetallkomplexe
mit Nuclein-Basen und Nucleosiden**

Nikolaus Kottmair

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555626_0040

Übergangsmetallkomplexe mit Nuclein-Basen und Nucleosiden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

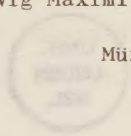
des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig Maximilians-Universität

München



vorgelegt von

Nikolaus Kottmair

aus

München

1976



1. Referent Prof. Dr. W. Beck
2. Referent Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Januar 1977

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1973 bis
Dezember 1976 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem Lehrer danke ich herzlich für viele
Anregungen, seine Unterstützung und sein stetes Interesse
am Fortgang dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	1
A Übergangsmetallkomplexe mit Nucleinbasen und Nucleosiden ...	4
1 Einleitung	4
2 Carbonylm Metallverbindungen mit neutralen und anionischen Nucleinbasen und Nucleosiden	6
2.1 Pentacarbonylm etallverbindungen	6
2.1.1 Darstellung	6
2.1.2 Deprotonierung der Neutralkomplexe $[M(CO)_5LH]$	8
2.1.3 Eigenschaften der Pentacarbonylverbindungen <u>1-12</u> ..	8
2.1.4 IR-spektroskopische Charakterisierung der Penta- carbonylderivate	8
2.1.5 Metallcarbonyl-CO-Kraftkonstanten	11
2.2 Tetracarbonyl(6-mercaptopurin)wolfram(0)	18
2.3 Tricarbonylm etallverbindungen	19
2.3.1 Bis(adenin)bromotricarbonylmangan(I)	19
2.3.2 Tricarbonylm etallverbindungen der VI.Nebengruppe ..	21
2.4 Dicarbonylm etallverbindungen	23
2.4.1 Dicarbonylmanganverbindungen	23
2.4.2 Dicarbonylchloro(2',3'-O-isopropylidenguanosin)- rhodium(I)	25
2.5 Monocarbonylm etallverbindungen des 'Vaska'-Typs	26
2.5.1 Darstellung	26
2.5.2 IR-spektroskopische Untersuchungen	28
2.5.2.1 $\nu(M)CO$ -Carbonylvalenzschwingungen	28
2.5.2.2 $\delta(MCO)$ -Carbonyldeformationsschwingungen	31
2.5.3 Oxidative Additionsreaktionen	33
2.5.3.1 Intramolekulare oxidative Addition	33
2.5.3.2 Oxidative Addition der Neutralliganden 6-Mercapto- purin und 2-Thiouracil an $[IrClCO(PPh_3)_2]$	37

3	Palladium- und Platinkomplexe mit Nucleinbasen und Nucleosiden	39
3.1	Einkernige Phosphinkomplexe	41
3.1.1	Darstellung	41
3.1.2	Eigenschaften der Komplexe <u>55-66</u>	42
3.1.2.1	Physikalische Eigenschaften	42
3.1.2.2	Anti-Tumor-Aktivität	42
3.1.3	Cis- oder trans-Struktur der Verbindungen <u>55-66</u> ..	42
3.1.4	Reaktivität der Phosphinkomplexe	43
3.2	Mehrkernige Palladium- und Platinkomplexe	45
3.2.1	Reaktion von $[M(PBu_3)Cl_2]_2$ ($M = Pd, Pt$) mit neutralem Adenin	45
3.2.1.1	Reaktionen von <u>68</u> und <u>69</u> mit tertiären Phosphinen ..	48
3.2.2	Reaktionen von $[Pd(PBu_3)Cl_2]_2$ mit Kaliumadeninat ..	49
3.2.2.1	Reaktionen von $[Pd(PBu_3)(Adeninat)Cl]_2$	51
3.2.3	Reaktion von $[M(PBu_3)Cl_2]_2$ ($M = Pd, Pt$) mit Adenosin	54
3.2.4	^{31}P -Kernresonanzuntersuchungen	55
3.2.4.1	^{31}P -chemische Verschiebungen	55
3.2.4.2	$^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstanten	57
4	Eine quecksilberorganische Verbindung mit 1,3,7,9-Tetramethylxanthiniumperchlorat	58

B	Diskussion der Koordinationszentren in komplexgebundenen	
	Nucleinbasen und Nucleosiden	61
1	Allgemeine Bemerkungen	61
1.1	Die 'harten' und 'weichen' Zentren der Nucleosid- liganden	62
1.2	Spektroskopische Zuordnung der Metall-Ligand-Bindung	62
1.2.1	UV-spektroskopische Untersuchungen	63
1.2.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen	63
1.2.3	IR-spektroskopische Untersuchungen	65
1.2.4	Ra-spektroskopische Untersuchungen	66
1.3	Chemische Zuordnung der Metall-Ligand-Bindung	66
2	Purinkomplexe	67
3	Aminopurinkomplexe	69
3.1	IR-spektroskopische Untersuchungen	71
3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen	76
3.2.1	¹ H-NMR-Spektren	76
3.2.2	¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	77
3.3	Zusammenfassung	83
4	Oxopurin-Komplexe	86
4.1	IR-spektroskopische Untersuchungen	86
4.1.1	Der freie Ligand	86
4.1.2	Oxopurin-Komplexe	88
4.1.2.1	Komplexe mit Anionen von Mono-oxopurinen	88
4.1.2.2	Komplexe mit Anionen von Dioxopurinen	96
4.1.2.3	Komplexe mit neutralen Oxopurinen	101
5	Pyrimidin-Komplexe	104
5.1	IR-spektroskopische Untersuchungen	104
5.1.1	Der freie Ligand	104
5.1.2	Komplexe mit Anionen von Pyrimidinbasen	104
6	Thionucleinbasen-Komplexe	110
6.1	Komplexe mit 2-Thiouracil	110
6.2	Komplexe mit 6-Mercaptopurin	110

	Seite
C Experimenteller Teil	114
1 Vorbemerkungen	114
1.1 Arbeitsmethodik	114
1.2 Physikalische Messungen	114
1.3 Analysen	115
1.4 Ausgangsmaterialien	115
2 Darstellung der Carbonylmetallverbindungen mit neutralen und anionischen Nucleinbasen und Nucleosiden	117
2.1 Darstellung der Pentacarbonylderivate von Chrom, Molybdän und Wolfram	117
2.1.1 Darstellung nach dem direkten Verfahren	117
2.1.2 Darstellung nach dem indirekten Verfahren	117
2.1.2.1 Neutrale Pentacarbonylverbindungen	117
2.1.2.2 Pentacarbonylmetallate	119
2.2 Darstellung von Tetracarbonyl(6-mercaptopurin)wolfram(0)	120
2.3 Darstellung der Tricarbonylverbindungen	120
2.3.1 Bis(adenin)bromotricarbonylmangan(I)	120
2.3.2 Tricarbonylverbindungen von Molybdän und Wolfram ..	121
2.4 Darstellung der Dicarbonylverbindungen	121
2.4.1 Dicarbonylmanganverbindungen	121
2.4.2 Dicarbonylchloro(2',3'-O-isopropylidenguanosin)- rhodium(I)	122
2.5 Darstellung der Monocarbonylmetallverbindungen	123
2.5.1 Verbindungen des 'Vaska'-Typs $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$	123
2.5.2 Darstellung von (Adeninato)carbonylbis(tributyl- phosphin)rhodium(I) (<u>51</u>) aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	126
2.6 Darstellung der Hydrido-Komplexe <u>52-54</u>	126
3 Darstellung der Palladium- und Platinkomplexe mit Nuclein- basen und Nucleosiden	128
3.1 Darstellung der einkernigen Palladium- und Platin- komplexe	128

3.2	Darstellung der mehrkernigen Palladium- und Platinkomplexe	132
3.2.1	Reaktion von $[P\text{-}n\text{-}Bu_3MCl_2]_2$ ($M = Pd, Pt$) mit Adenin	132
3.2.1.1	Reaktionen von <u>68</u> und <u>69</u> mit tertiären Phosphinen	133
3.2.2	Reaktion von $[P\text{-}n\text{-}Bu_3MCl_2]_2$ ($M = Pd, Pt$) mit Kaliumadeninat	135
3.2.2.1	Reaktion der dimeren Adeninatverbindung mit Tributylphosphin	137
3.2.2.2	Reaktion der dimeren Adeninatverbindungen mit $[P\text{-}n\text{-}Bu_3MCl_2]_2$	137
3.2.3	Reaktion von $[P\text{-}n\text{-}Bu_3MCl_2]$ ($M = Pd, Pt$) mit Adenosin	138
4	Darstellung von Bis(1,3,7,9-tetramethylxanthinium-8-yl)- quecksilber(II)perchlorat (<u>83</u>)	138
	Zusammenfassung	144
	Literaturverzeichnis	148

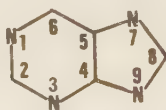
Im Text verwendete Abkürzungen

Bu	= n-Butyl
dien	= Äthylentriamin
DMF	= Dimethylformamid
[D ₆]DMSO	= Hexadeuterodimethylsulfoxid
en	= Äthylendiamin
L	= Ligand
M	= Metall
Me	= Methyl
Ph	= Phenyl
py	= Pyridin
THF	= Tetrahydrofuran
TMXP	= 1,3,7,9-Tetramethylxanthiniumperchlorat

Geschätzte IR-Intensitäten

b = breit, m = mittel, s = schwach, sh = Schulter, st = stark,
sst = sehr stark

Nummerierung des Purin- und Pyrimidinringes



Purin



Pyrimidin

Einführung

Die gegenwärtigen Untersuchungen über die Wechselwirkung der Übergangsmetalle mit DNS, Nucleotiden, Nucleosiden und Nucleinbasen wurden durch eine unerwartete Beobachtung an Mikroorganismen ausgelöst. Rosenberg¹⁾ entdeckte bei seinen biophysikalischen Arbeiten, daß beim Anlegen eines schwachen Wechselstroms an Platinelektroden, die in eine Nährlösung von E.coli Bakterien tauchten, die Hemmung der Zellteilung und die Bildung langer Filamente nicht durch das elektrische Feld, sondern durch die Elektrolyseprodukte der "inerten" Elektroden hervorgerufen wurden. Während des Stromdurchgangs entstanden Spuren des bakteriziden Ammoniumhexachloroplatinats, das unter dem Einfluß des Tageslichts photochemisch in das filamentinduzierende Diammintetrachloroplatin(II) umgewandelt wurde²⁾.

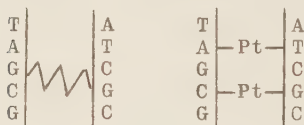
Die allgemeine biologische und zellphysiologische Bedeutung, die sich aus diesem Experiment ergab, wurde in den darauffolgenden Jahren rasch erkannt. So konnte gezeigt werden, daß cis-Diamindichloroplatin(II)-Verbindungen gegenüber Bakterien, Viren und verschiedenen Zellsystemen ein ähnliches Wirkungsspektrum in Bezug auf Zelltoxizität, Hemmung der Mitose, filamentäres Wachstum, Induktion von Prophagen lysogener Bakterienstämme und cancerostatische Wirksamkeit entwickeln wie UV- und Röntgenstrahlen oder die als Cytostatica bekannten alkylierenden Agentien²⁾.

Die radiomimetischen Eigenschaften²⁾ der Platinverbindungen führten zu der Annahme, daß die biologische Aktivität durch den Angriff des Metallions auf die Desoxyribonucleinsäure hervorgerufen wird. Obwohl der Reaktionsverlauf noch keineswegs geklärt

ist, gibt es Hinweise dafür, daß die komplementären DNS-Stränge durch eine bifunktionelle Metallkoordination quervernetzt werden (cross-linking)^{3,4,5)}.

Während das 'cross-linking'-Modell zuerst für die pharmakologisch wichtige Gruppe der Alkylantien aufgestellt wurde, mußte es doch gegenüber der platinverbrückten DNS wesentlich modifiziert werden, da der Halogenabstand des aktiven cis-Dichlorodiaminplatin(II) nur $3,3 \overset{\circ}{\text{Å}}$ im Vergleich zu $5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ in Stickstofflost ($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) beträgt. So fand man, daß die DNS-Zwillingsstränge durch die Lostverbindungen nur über die Guaninbasen alkylierend vernetzt werden⁶⁾, während im Falle des Platins eine Verbrückung über die komplementären Basenpaare Adenin-Thymin oder Guanin-Cytosin zu formulieren ist (Abb.1).

Abb.1 Cross-Link-Modell
a) Lost- und b) Platin-
vernetzte DNS-Stränge



A = Adenin, C = Cytosin,
G = Guanin, T = Thymin



Die intuitiv-komplexchemische Vorstellung über die Verknüpfung der komplementären Basenpaare ging von einer Metallkoordination über die primären Aminogruppen der Purin- und Pyrimidinbasen aus³⁾, ohne jedoch das mögliche, ambidente Koordinationsverhalten der Nucleinbasen zu berücksichtigen. Die he-

terocyclischen Amine stellen, wie die Protonierungsreaktionen von Adenin, Cytosin und Guanin zeigen, keine 'einfachen' Amine dar, und es ist daher zu erwarten, daß die Ringheteroatome gegenüber den exocyclischen, funktionellen Gruppen um die Metallionen konkurrieren.

Eine zuverlässige Vorhersage der Koordinationszentren von DNS ist wegen der Vielzahl potentieller Donorstellen nur schwer

möglich. Um die Koordinationsbedingungen in den Polynucleotiden zu bestimmen, ist es deshalb notwendig, niedermolekulare Komplexsysteme mit den Bestandteilen von DNS als Liganden zu untersuchen.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Studium des komplexchemischen Verhaltens einiger ausgewählter Nucleinbasen und Nucleosiden geleistet werden.

A Übergangsmetallkomplexe mit Nucleinbasen und Nucleosiden =====

1 Einleitung

Seit dem Beginn der Purinchemie ist das Komplexbildungsvermögen der Purinkörper mit Schwermetallionen bekannt⁷⁻¹⁴), doch wiesen mehrere Autoren auf die geringe Komplexstabilität solcher Verbindungen hin¹⁵⁻²¹). Keine Nucleinbasen-Metall-Wechselwirkung konnte in den folgenden Systemen festgestellt werden:

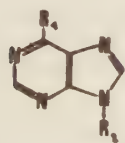
Adenosin/Zn(II)²²), Co(II)²³), Cu(II)²³); Cytosin, CuX₂ (X = Cl, SO₄)²⁴); Cytidin/Cu(II)²⁵); Coffein/Ag(I)²⁶), Cu(II)^{15,25,27}), Ni(II)²⁸), Hg(II)²⁹); Guanin/Co(II), Ni(II)³⁰); Guanosin/Zn(II)²²); Purin/Co(II), Ni(II)³¹); Theobromin/Cu(II)^{13,27}); Thymin/Cu(II)²⁴); Thymidin/Cu(II)³²), Zn(II)³³), Cd(II)³³), Hg(II)³³), cis- und trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂]³⁴); Uracil/Cu(II)^{24,35}), Hg(II)³⁶), Übergangsmetalle¹⁵); Uridin/Ag(I)²⁶), Hg(II)³⁶⁻³⁹), Cu(II)²⁵), Zn(II)³⁹), cis- und trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂]³⁴), [Pt(dien)Cl]Cl⁴⁰).

Die Vorstellungen verschiedener Autoren über die Metall-Basen-Komplexe haben zu kontroversen Koordinationsaussagen geführt. Albert²³) stellte durch potentiometrische Messungen fest, daß Adenosin mit Kupfer(II)-Ionen keine Komplexe bildet, wohingegen Brintzinger¹⁸) aus UV-spektroskopischen Untersuchungen eine Koordination dieses Metalls am Adeninteil ermittelte. Alternativ wurde von Weiss³⁵) durch die pH-Abhängigkeit und aus dem Vergleich mit Desoxyadenosin ein fünfgliedriger Kupfer-Ribose-Chelatring vorgeschlagen. Ebenso unterschiedlich wurde

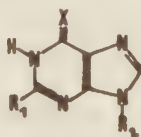
das Koordinationsverhalten von Uridin mit HgCl_2 ^{36,38/41,42)} und CuCl_2 ^{25/35)} oder die Reaktion von 9-Methyladenin mit Cu(II) ^{35/43)} beurteilt.

Die Diskussion über das ambidente Verhalten der Nucleinsäurekomponenten ist noch in vollem Gang, und es liegen zu wenige Röntgenstrukturen vor, um ein eindeutiges Bild über die Wechselwirkung von Übergangsmetallen mit diesen Heterocyclen zu entwerfen. Wir haben in dieser Arbeit eine breit angelegte Untersuchung begonnen und dabei verschiedene "weiche" Metalle mit Purin- und Pyrimidinbasen umgesetzt, um aus definierten Verbindungen mit Hilfe von IR- und ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten Koordinationstendenzen zu erkennen.

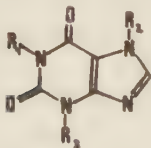
Folgende Nucleinbasen und Nucleoside wurden als Neutral- und anionische Liganden eingesetzt:



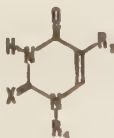
$\text{R}_1 = \text{H}; \quad \text{R}_2 = \text{H} : \text{Purin}$
 $\text{R}_1 = \text{NH}_2; \quad \text{R}_2 = \text{H}_2 : \text{Adenin}$
 $\text{R}_1 = \text{NH}_2; \quad \text{R}_2 = \text{Ribose} : \text{Adenosin}$



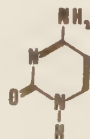
$\text{R}_1 = \text{H}; \quad \text{R}_2 = \text{H}; \quad \text{X} = \text{O} : \text{Hypoxanthin}$
 $\text{R}_1 = \text{H}; \quad \text{R}_2 = \text{Ribose}; \quad \text{X} = \text{O} : \text{Inosin}$
 $\text{R}_1 = \text{NH}_2; \quad \text{R}_2 = \text{H}; \quad \text{X} = \text{O} : \text{Guanin}$
 $\text{R}_1 = \text{NH}_2; \quad \text{R}_2 = \text{Ribose}; \quad \text{X} = \text{O} : \text{Guanosin}$
 $\text{R}_1 = \text{NH}_2; \quad \text{R}_2 = \text{Isopropylidenribose}; \quad \text{X} = \text{O} : \text{Isopropylidenguanosin}$
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}; \quad \text{X} = \text{S} : \text{6-Mercaptopurin}$



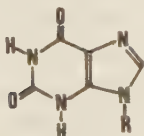
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H} : \text{Xanthin}$
 $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{Me}; \quad \text{R}_2 = \text{H} : \text{Theophyllin}$
 $\text{R}_1 = \text{H}; \quad \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me} : \text{Theobromin}$



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}; \quad \text{X} = \text{O} : \text{Uracil}$
 $\text{R}_2 = \text{H}; \quad \text{R}_1 = \text{Ribose}; \quad \text{X} = \text{O} : \text{Uridin}$
 $\text{R}_1 = \text{H}; \quad \text{R}_2 = \text{Me}; \quad \text{X} = \text{O} : \text{Thymin}$
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}; \quad \text{X} = \text{S} : \text{2-Thiouracil}$



Cytosin



R=Ribose: Xanthosin

2 Carbonylmetallverbindungen mit neutralen und anionischen Nucleinbasen und Nucleosiden

2.1 Pentacarbonylmetallverbindungen

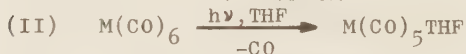
2.1.1 Darstellung

Die Nucleinbasen- und Nucleosidpentacarbonylmetall-Verbindungen $[M(CO)_5L]$ und $[M(CO)_5L]^-$ ($M = Cr, W$; $L =$ Nucleinbasen und Nucleoside) sind durch photochemische Umsetzung der Hexacarbonylmetalle mit den neutralen und anionischen Heteroaromaten nach dem direkten Verfahren

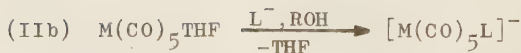


Verb.	M	L
<u>1</u>	W	Adenosin
<u>2</u>	W	Theophyllin

oder indirekten Verfahren



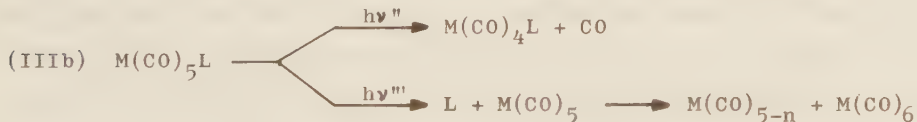
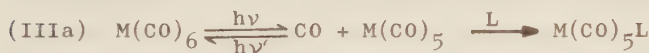
Verb.	M	L
<u>3</u>	Cr	Adenin
<u>4</u>	W	Adenin
<u>5</u>	W	6-Mercaptopurin
<u>6</u>	W	Purin
<u>7</u>	W	2-Thiouracil



Verb.	M	L^-
<u>8</u>	W	Adeninat
<u>9</u>	W	Purinat
<u>10</u>	W	Theophyllinat
<u>11</u>	W	Xanthinat

zugänglich, wobei die Pentacarbonylmetallate 8 - 12 als Tetraphenylarsoniumsalze isoliert werden.

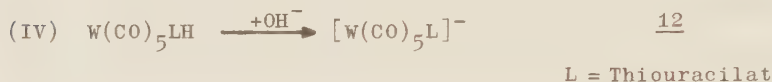
Das direkte Verfahren, das die Photostabilität des Ligan- den L voraussetzt, hat den Vorteil, die Rückreaktion des Penta- carbonyls zum Hexacarbonyl in Gl.IIIa zu unterdrücken; es ist jedoch mit Pyrimidinbasen nicht geeignet, da diese bei Bestrah- lung Photodimere bilden ⁴⁵⁾. Die indirekte Methode wird angewandt, wenn die direkte Bestrahlung der Reaktionslösung zu photolyti- schen Folgereaktionen des Produktes wie im Falle von 6-Mercapto- purin (Kap.2.2) führt. Ein allgemeines Schema für mögliche Ne- benreaktionen, die auch von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts abhängig sind ⁴⁸⁻⁵⁰⁾, wird durch Gleichung III dargestellt:



Das Intermediärprodukt $[M(CO)_5]$ der photolytischen Dissozia- tion der Hexacarbonyle $M(CO)_6 \xrightarrow{h\nu} [M(CO)_6]^* \longrightarrow M(CO)_5 + CO$ wurde bei tiefen Temperaturen isoliert (vgl.dazu ⁵¹⁾). Wie die matrixabhängige Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande im Bereich von 400-600 nm zeigt, besetzt ein inertes Matrixmolekül (Neon, Argon, Xenon, Kohlenwasserstoffe) die freie Koordinationsstel- le des quadratisch-pyramidalen (C_{4v}) Pentacarbonyls ⁵⁰⁾. Die mög- liche D_{3h} -Struktur dieses Komplexes konnte endgültig IR-spektrosko- pisch an Hand der ^{13}CO -Banden ausgeschlossen werden ⁵¹⁾.

2.1.2 Deprotonierung der Neutralkomplexe $[M(CO)_5LH]$

Pentacarbonylmetallate mit dem Metall in der Oxidationsstufe Null sind neben der Darstellung nach Gl.IIb auch durch Deprotonierung der Neutralkomplexe $[M(CO)_5LH]$ zugänglich, wenn der koordinierte Ligand LH ein acides Proton besitzt (Gl.IV):



2.1.3 Eigenschaften der Pentacarbonylverbindungen 1 - 12

Die gelben Pentacarbonylverbindungen 1 - 12 sind in polaren organischen Solventien löslich. Die Kaliumsalze der Metallate 8 - 12 sind wasserlöslich, die entsprechenden Tetraphenylarsoniumsalze dagegen nicht. Die Lösungen der Komplexe zersetzen sich an Luft, während die Festsubstanzen weniger oxidationsempfindlich sind. Für die Stabilität der Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe läßt sich die qualitative Reihenfolge $[W(CO)_5L]^- > [W(CO)_5L] > [Cr(CO)_5L]$ aufstellen. Die Carbonyle besitzen keine definierten Schmelzpunkte.

2.1.4 IR-spektroskopische Charakterisierung der Pentacarbonyl- derivate

Die IR-Spektren der Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe 1 - 12 zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden der oktaedrisch konfigurierten Pentacarbonylverbindungen $[M(CO)_5L]$ und $[M(CO)_5L]^-$ mit idealisierter C_{4v} -Symmetrie. Von den 15 zu erwar-

tenden, IR-aktiven Normalschwingungen*, die sich auf die Symmetrierassen

$$\begin{array}{lll} \nu \text{CO} & : 2A_1 + E & \nu \text{ML} : A_1 & \delta \text{ML} : A + 3 E \\ \nu \text{M-CO} & : 2A_1 + E & \delta \text{MCO} : A + 3 E \end{array}$$

verteilen⁵³⁾, können durch die Beziehung von $\nu \text{CO}_{\text{eq}}(A_1) > \nu \text{CO}_{\text{eq}}(E)$ $\nu \text{CO}_{\text{ax}}(A_1) > \delta \text{CO}_{\text{ax}}(E) > \nu \text{M-CO}(E)$ folgende Carbonylvalenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden:

Die wenig intensive A_1 -Streckschwingung der äquatorialen (eq) CO-Liganden und die A_1 -Valenzschwingung von mittlerer Intensität der axialen (ax) CO-Gruppe treten im Bereich von 2060 - 2075 cm^{-1} und 1870 - 1900 cm^{-1} auf; die intensive E-Bande der äquatorialen Carbonylvalenzschwingung absorbiert zwischen 1915 und 1940 cm^{-1} . Die Carbonyldeformationsschwingung der Rasse E und die entartete Metall-Kohlenstoffstreckschwingungen erscheinen bei 582 - 591 cm^{-1} und 358 - 370 cm^{-1} (Tab.1).

Die Abweichung von der Oktaedersymmetrie ist in den IR-Spektren kaum zu beobachten. Unter Berücksichtigung der Symmetrie des planaren Purin- und Pyrimidinliganden L (bzw. L^-) erhält man für die Pentacarbonyl $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ die Gesamtsymmetrie C_s , für die 5 IR-aktive Carbonylvalenzschwingungen zu erwarten sind⁵⁴⁾. Da die zwei antisymmetrischen $\nu \text{CO}_{\text{eq}}$ A' und A'' , die den E-Schwingungen der Punktgruppe C_{4v} entsprechen, hier zufällig entartet sind und nur zu einer breiten Absorptionsbande führen, erscheint es gerechtfertigt, die wahre C_s -Symmetrie durch die lokale C_{4v} -Symmetrie anzunähern.

* Die bei idealer C_{4v} -Symmetrie IR-verbotene νCO -Bande der Rasse B_1 die infolge einer Symmetrierniedrigung durch den Liganden L gelegentlich beobachtet wurde⁵²⁾ und auch hier auftritt, wurde nicht berücksichtigt, da eine Vortäuschung dieser Bande durch Spuren von zurückgebildetem Hexacarbonyl nicht auszuschließen ist.

Tab.1 Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ und $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^-$

Verbindung	$\nu(\text{M})\text{CO}$			$\delta\text{MCO}^{\text{d)}$	$\nu_{\text{M-CO}}^{\text{d)}$		Lös.- mittel
	$\text{A}_1^{\text{a)}$	$\text{E}^{\text{b)}$	$\text{A}_1^{\text{c)}$	$\text{E}^{\text{c)}$	$\text{E}^{\text{c)}$		
3 Cr(CO) ₅ Adenin	2068	1922	1865	655	440	KBr	
[W(CO) ₅ L]							
4 L=Adenin	2072	1925	1890	591	367	CHCl ₃	
1 Adenosin	2075	1933	1890	582	360	CHCl ₃	
5 6-Mercaptopurin	2070	1925	1887	588	368	THF	
6 Purin	2073	1930	1895	591	365	CHCl ₃	
2 Theophyllin	2070	1915	1884	590	370	KBr	
7 2-Thiouracil	2075	1940	1900	595	364	CHCl ₃	
[W(CO) ₅ L] ⁻							
8 L=Adenin	2060	1925	1880	590	360	EtOH	
9 Purinat	2064	1932	1884	589	366 ^{e)}	CHCl ₃	
10 Theophyllinat	2065	1925	1880	591	360	EtOH	
12 2-Thiouracilat	2065	1922	1870	582	360 ^{e)}	CHCl ₃	
11 Xanthinat	2066	1932	1883	586	358	EtOH	

a) s b) ss c) m d) fest in KBr e) fällt mit $(\text{AsPh}_4)^+$ -Bande zusammen

2.1.5 Metallcarbonyl-CO-Kraftkonstanten

Für die Punktgruppe C_{4v} lassen sich auf der Grundlage des vereinfachten Cotton-Kraihanzel-Kraftfeldes⁵⁵⁾ die Valenzkraftkonstanten $k(CO)$ aus den drei νCO -Frequenzen der irreduziblen Darstellungen $2 A_1$ und E unter Vernachlässigung von Anharmonizität und Kopplungseffekten durch folgende Gleichungen näherungsweise berechnen:

$$k_i = \frac{3(\lambda_{A_1} + \lambda_{A'_1} - 2\lambda_E) + \sqrt{9(\lambda_{A_1} + \lambda_{A'_1} - 2\lambda_E)^2 - 40[\lambda_{A_1}\lambda_{A'_1} - (\lambda_{A_1} + \lambda_{A'_1} - \lambda_E)\lambda_E]}}{40\mu}$$

$$k_1 = \frac{\lambda_{A_1} + \lambda_{A'_1} - \lambda_E}{\mu} - 6 k_i$$

$$k_2 = \frac{\lambda_E}{\mu} + 2 k_i$$

μ = reduzierte Masse von $CO=0,14583$; $\lambda=5,88910^{-5} \nu^2 CO \text{ cm}^{-1}$;

k_1 = Kraftkonstante der zu L trans-ständigen (axialen) CO-Gruppe

k_2 = Kraftkonstante der zu L cis-ständigen (äquatorialen) CO-Gruppe

k_i = Wechselwirkungskonstante: $k_i = k_{cis} = k_{cis}' = 0,5 k_{trans}$

Ogleich die nach Cotton bestimmten Kraftkonstanten k_1 , k_2 und k_i in ihren Absolutwerten umstritten sind, besteht kein Zweifel, daß in analogen Reihen die auftretenden Gesetzmäßigkeiten in den $k(CO)$ -Werten qualitativ richtig wiedergegeben werden⁵⁶⁾.

In monosubstituierten Pentacarbonyl-Verbindungen $[M(CO)_5L]$ wird die allgemeine Abstufung $k_2 > k_1$ beobachtet; die trans-ständige CO-Gruppe übernimmt somit mehr negative Ladung als die vier äquatorialen Carbonylliganden, für die eine höhere Bindungsordnung als in CO_{trans} resultiert. Eine Ausnahme bildet $[W(CO)_5PF_3]$, da PF_3 eine größere π -Acidität als CO besitzt ($CO:\Delta\pi=74 \text{ [N m}^{-1}]$; $PF_3:\Delta\pi=79 \text{ [N m}^{-1}])$ ⁵⁷⁾.

Die Carbonylvalenzkraftkonstanten der neutralen und anionischen Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe 1 - 12 sind in Tab.2 zusammengestellt. Wie erwartet, liegen die k_1 - und k_2 -Werte der Neutralkomplexe über den Werten der Metallate:

	$k_1 [N\ m^{-1}]$	$k_2 [N\ m^{-1}]$
$[W(CO)_5L]$	1455-1473	1569-1588
$[W(CO)_5L]^-$	1431-1451	1564-1574

Die Wellenzahlen und Kraftkonstanten der Carbonylschwingungen werden durch die (M-L)- σ und- π -Bindungen bestimmt; während die Lage der ν_{CO} -Schwingungen nur das σ/π -Verhältnis der Metall-Ligand-Wechselwirkung widerspiegelt, können die relativen σ - und π -Anteile aus den Carbonylkraftkonstanten k_1 und k_2 nach Graham⁵⁷⁾

$$(Va) \quad \Delta k_1 = \Delta\sigma + 2\Delta\pi$$

$$(Vb) \quad \Delta k_2 = \Delta\sigma + \Delta\pi$$

oder nach Dobson⁵⁸⁾

$$(VIa) \quad \Delta k_1 = 2\Delta\pi$$

$$(VIb) \quad \Delta k_2 = \Delta\sigma + \Delta\pi$$

mit $\Delta k = k - k_{\text{Cyclohexylamin}}$ halbquantitativ separiert werden. Die Gleichungen Va und Vb beruhen auf der Annahme, daß eine Änderung der (M-L)- σ -Bindung alle fünf CO-Gruppen gleichmäßig (isotrop) beeinflusst, während die π -Akzeptoreigenschaften von L sich vor allem auf die transständige CO-Gruppe (k_1) auswirken*. Gleichung VIa unterscheidet sich von Va durch die Annahme, daß sich der σ -Effekt von L anisotrop verhält.

Die nach Graham und Dobson bestimmten Bindungsparameter (Tab.2) führen, wenn man die großen Fehlergrenzen beider Nähe-

* Der Faktor 2 wurde aus der Cotton-Kraihanzel-Beziehung

$k_{\text{trans}} = 2k_{\text{cis}}$ entnommen.

Tab.2 Carbonylkraftkonstanten und $\Delta\sigma/\Delta\pi$ -Bindungsparameter* der Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ und $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^-$

Verbindungen	Kraftkonstanten $[\text{N m}^{-1}]$			Bindungsparameter $[\text{N m}^{-1}]$			
	k_1	k_2	k_1	Graham		Dobson	
				$\Delta\sigma$	$\Delta\pi$	$\Delta\sigma$	$\Delta\pi$
<u>3</u> $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Adenin}]$	1424	1564	36	-	-	-	-
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$							
<u>4</u> L=Adenin	1464	1569	36	-9	+4	-4.5	-0.5
<u>1</u> Adenosin	1463	1579	35	+12	-7	+6	-1
<u>5</u> 6-Mercaptopurin	1456	1569	36	+1	-4	-0.5	-4.5
<u>6</u> Purin	1472	1575	35	-5	+6	-2.5	+3.5
<u>2</u> Theophyllin	1455	1572	38	+6	-8	-1.5	-0.5
<u>7</u> 2-Thiouracil	1473	1588	34	+20	-6	+10	+4
Cyclohexylamin ⁵⁹⁾	1465	1574	35	± 0	± 0	± 0	± 0
$[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]^-$							
<u>8</u> L=Adenin	1441	1565	34	+6	-13	+3	-12
<u>9</u> Purinat	1449	1574	33	+16	-16	+8	-8
<u>10</u> Theophyllinat	1431	1571	37	+28	-31	+14	-17
<u>12</u> 2-Thiouracilat	1427	1564	36	+36	-39	+18	-19
<u>11</u> Xanthinat	1451	1573	33	+14	-15	+6	-7

* Nach Definition von S.12 bedeuten positive (negative) $\Delta\sigma$ -Werte kleineres (bzw. größeres) σ -Donorvermögen von L gegenüber Cyclohexylamin. Entsprechend zeigen positive (negative) $\Delta\pi$ -Werte ein größeres (bzw. kleineres) π -Akzeptorvermögen gegenüber Cyclohexylamin.

runungsverfahren berücksichtigt, zu weitgehend vergleichbaren Ergebnissen, obgleich die Dobson'sche Voraussetzung, daß die Δk_1 -Werte von den Säurekonstanten der Purin- und Pyrimidinbasen unabhängig sind, nicht sehr gut erfüllt ist. Für die Nucleinbasen und Nucleoside werden überwiegend kleine positive $\Delta\sigma$ - und negative $\Delta\pi$ -Werte gefunden, die auf einen schwächeren σ -Donor- und π -Akzeptorcharakter der DNS-Bestandteile gegenüber dem Standard Cyclohexylamin hinweisen. Wegen der Abwesenheit leerer, energetisch tief liegender π -Orbitale von Cyclohexylamin bedeutet die π -Akzeptorstärke kleiner als Null, daß die heterocyclischen Bioliganden in $[M(CO)_5L]$ schwache π -Donormoleküle sind.

Aus Tab.2 läßt sich erkennen, daß die neutralen Nucleinbasen stärkere σ -Donatoren (kleinere $\Delta\sigma$ -Werte) als ihre entsprechenden Anionen sind, die jedoch stärkeren π -Donorcharakter (kleinere $\Delta\pi$ -Werte) als die Neutralliganden besitzen. Eine Deprotonierung der Purinbasen hat demnach zufolge, daß nicht das σ -Donor-, sondern das π -Donorvermögen der Liganden erhöht wird.

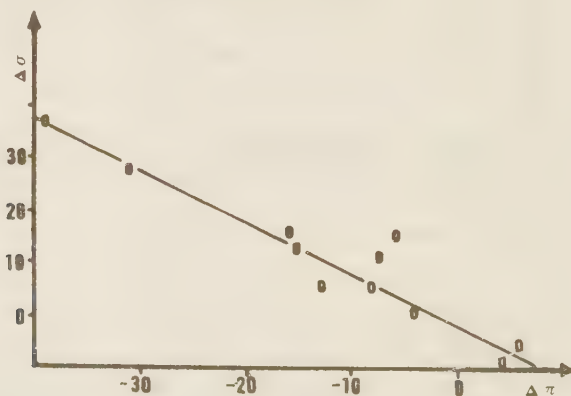
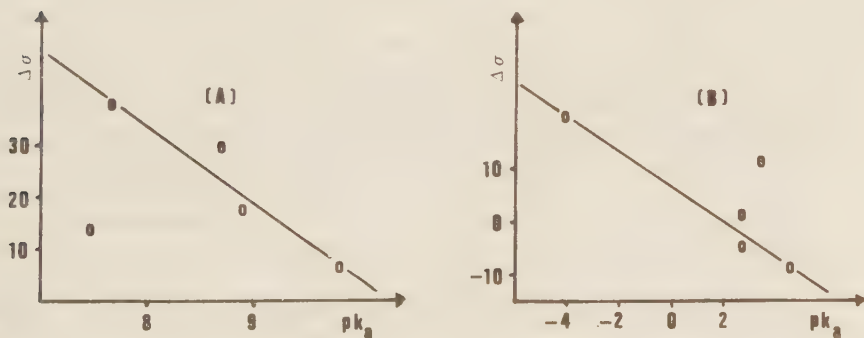


Abb.2 Zusammenhang zwischen den Graham'schen $\Delta\sigma$ - und $\Delta\pi$ -Bindungsparameter $[N\ m^{-1}]$ der Nucleinbasenkomplexe 1 - 12

Der Zusammenhang zwischen den Graham'schen $\Delta\sigma$ - und $\Delta\pi$ -Parameter* der Nucleinbasen ist aus Abb.2 ersichtlich: mit steigendem π -Donorvermögen von L (negatives $\Delta\pi$) nimmt der σ -Donorcharakter (positives $\Delta\sigma$) ab (synergetischer Effekt).

Aus Abb.3 ist zu entnehmen, daß ein allgemeiner Trend zwischen den $\Delta\sigma$ - und pK_a -Werten eines Nucleinbasenliganden besteht. Obwohl die Korrelation zwischen $\Delta\sigma$ und pK_a nicht unwidersprochen ist⁵⁷⁾, wird angenommen⁶⁰⁾, daß der pK_a -Wert ein relatives Maß für die Fähigkeit eines Liganden ist, sein freies Elektronenpaar für die σ -(L-M)-Donorbindung zur Verfügung zu stellen.

Abb.3 Abhängigkeit der pK_a -Konstanten von den Graham'schen $\Delta\sigma$ -Parametern [$N\ m^{-1}$]^a der Nucleinbasen in $[W(CO)_5L]^-$ (A) und $[W(CO)_5L]$ (B)



Aus der von Angelici gefundenen Beziehung⁶¹⁾, daß mit zunehmender Basizität eines σ -gebundenen Liganden L die ν_{CO} -Frequenzen abnehmen, kann gefolgert werden, daß mit steigendem pK_a -Wert von L eine Zunahme der $\Delta\sigma$ -Parameter erfolgt. Dies kann für die Reihe $[W(CO)_5L]$

* Die synergetische Beziehung zwischen den Dobson'schen $\Delta\sigma$ - und $\Delta\pi$ -Bindungsparametern ist nur in der Reihe $[W(CO)_5L]^-$, nicht dagegen für $[W(CO)_5L]$ erfüllt.

und $[W(CO)_5L]^-$ (L = Nucleobasen) mit Ausnahme von 1 und 11 qualitativ bestätigt werden. Für die Dobson'schen Bindungsparameter ergibt sich eine ähnliche $\Delta\sigma/pk_a$ -Abhängigkeit.

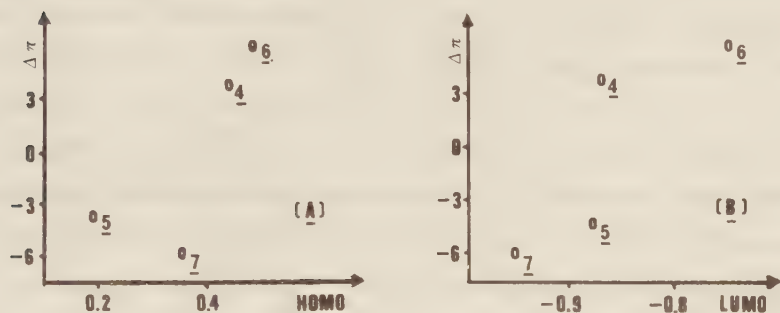
Tab.3 pk_a -Konstanten^{45,62)} und Energiekoeffizienten⁶⁴⁾ (in β -Einheiten) der HOMO- und LUMO-Molekülorbitale der Purin- und Pyrimidinbasen

Verbindung	Säure- pk_a	Base- pk_a	HOMO	LUMO
Adenin	9.8	4.2	+0.49	-0.87
Adenosin	-	3.4	-	-
6-Mercaptopurin	7.8	2.5	+0.20	-0.88
Purin	8.9	2.4	+0.60	-0.75
Theophyllin	8.7	-	-	-
2-Thiouracil	7.7	-4.2	+0.36	-0.95
Xanthin	7.4	0.8	+0.40	-1.20

In Übereinstimmung mit der quantenmechanischen Beschreibung der π -Donoreigenschaften eines Liganden L durch die energetische Lage seines höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO)⁶⁴⁾, läßt sich qualitativ erkennen, daß mit zunehmender Energie des HOMO-Orbitals die π -Donorfähigkeit von L steigt (abnehmende $\Delta\pi$ -Werte). Entsprechend gilt, daß mit einer Abnahme der Energie des tiefsten unbesetzten Orbitals (LUMO) die π -Akzeptorstärke von L zunimmt (Abb.4).

Die π -Donoreigenschaften der anionischen Nucleinbasen in den Komplexen $[W(CO)_5L]^-$ stehen im Gegensatz zu der gefundenen π -Acidität dieser Liganden in den 'Vaska'-Verbindungen $trans-[ML(CO)(PPh_3)_2]$ ($M = Ir, Rh$; L = Anionen der Nucleinbasen) (vgl.Kap. 2.5.2.1). Eine mögliche Erklärung ist in dem starken π -Akzeptorvermögen der vier äquatorialen CO-Liganden ($\Delta\pi_{CO} = 74 \text{ N m}^{-1}$)⁵⁷⁾ der Pentacarbonyl-

Abb. 4 Zusammenhang zwischen den Graham'schen $\Delta\pi$ -Parametern [N m^{-1}] und den Energiekoeffizienten (in B-Einheiten) der HOMO- (A) und LUMO-Orbitale (B) der Verbindungen 4 - 7

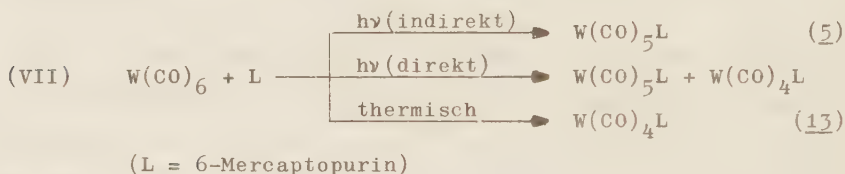


zu suchen. Wenn fünf CO-Gruppen und der Ligand L sich in oktaedrischer Verteilung um das Zentralatom anordnen, so stehen die besetzten, nicht bindenden d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale zu π -Bindungen mit dem Ligand L zur Verfügung. Man sieht, daß um jedes der beiden d-Orbitale zwei trans-ständige, äquatoriale CO-Gruppen konkurrieren und die Wechselwirkung Metall-Ligand (M-L) im Sinne einer $d\pi$ -Rückbindung erschweren.

Den vier äquatorialen CO-Gruppen der Pentacarbonyl stehen in $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$ nur zwei Triphenylphosphinliganden gegenüber, deren geringe Tendenz ($\Delta\pi_{\text{PPh}_3} = 27 \text{ N m}^{-1}$)⁵⁷⁾, π -Elektronendichte aus den d-Bahnen des Zentralatoms abzuziehen, zu der beobachteten π -Acidität der anionischen Nucleinbasen führt (Kap. 2.5.2.1).

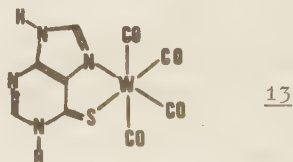
2.2 Tetracarbonyl(6-mercaptapurin)wolfram(0)

Die Produktverteilung aus der Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit 6-Mercaptapurin ist von dem angewandten Reaktionsverfahren abhängig. Die indirekte photochemische Methode führt zur Bildung des gelben Pentacarbonyls $[\text{W}(\text{CO})_5(6\text{-Mercaptapurin})]$, die direkte Bestrahlung der Reaktionspartner liefert ein Gemisch aus Pentacarbonyl- und Tetracarbonylwolframverbindungen. Bei der thermisch durchgeführten Carbonylabspaltung in Äthylenglycolmonomethyläther entsteht das rot gefärbte $[\text{Tetracarbonyl}(6\text{-mercaptapurin)wolfram(0)}]$ (Gl.VII):



Die leichte Carbonylabspaltung von 5 zeigt, daß die Thio-base 6-Mercaptapurin im Gegensatz zu den einzähnigen oxo- und amins substituierten Purinderivaten eine deutliche Tendenz zur Chelatbildung besitzt (Abb.5).

Abb.5 Struktur von Tetracarbonyl(6-mercaptapurin)wolfram(0)



Das Molekül $[\text{W}(\text{CO})_4(6\text{-Mercaptapurin})]$ läßt sich durch die Gesamtsymmetrie C_s oder vereinfacht durch die lokale C_{2v} -Symmetrie, die sich aus der cis-Anordnung der Carbonylgruppen ohne Berücksichtigung der

sichtigung der Symmetrie des Purinliganden ergibt, beschreiben. Gruppentheoretische Überlegungen fordern in beiden Fällen vier IR-aktive ν CO-Banden, die den Rassen

$$C_{2v}: 2 A_1, B_1, B_2$$

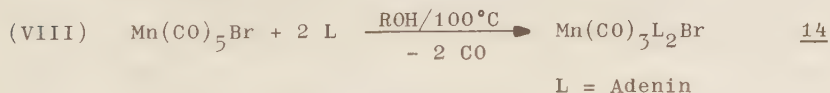
$$C_s : 2 A', 2 A''$$

zugeordnet werden⁶⁵⁾. Die zufällige Entartung der A_1 - und B_1 -Schwingung, die von mehreren Autoren⁶⁵⁻⁶⁷⁾ für die Verbindungsklasse $[W(CO)_4LL']$ gefunden wurde, führt zu den drei in THF beobachtbaren Absorptionen des Mercaptopurinkomplexes: $A_1:2006(m)$; $A_1, B_1:1882(ss)$; $B_2:1834(st)$ $[cm^{-1}]$. Die ν M-CO-Streckschwingung absorbiert bei $358\ cm^{-1}$ (fest in KBr).

2.3 Tricarbonylmetallverbindungen

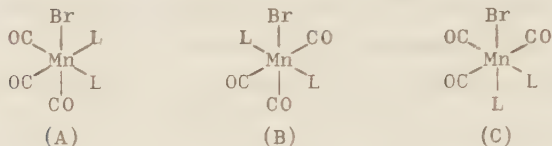
2.3.1 Bis(adenin)bromotricarbonylmangan(I)

Adenin reagiert wie andere aromatische Stickstoffbasen⁴⁷⁾ mit Bromopentacarbonylmangan(I) thermisch unter Substitution von zwei CO-Gruppen zu dem wenig stabilen Bis(adenin)bromotricarbonylmangan(I):



CO besitzt einen stärkeren trans-Effekt als Halogen oder Stickstoffbasen; dementsprechend ist für die Verbindung $[Mn(CO)_3(Adenin)_2Br]$ (14) das fac-Isomere zu erwarten, das auch durch das IR-Spektrum bestätigt wird. Von den drei möglichen Isomeren A, B und C (Abb.6) können die beiden mer-Isomere B und C mit der lokalen C_{2v} -Symmetrie aufgrund der Intensität der

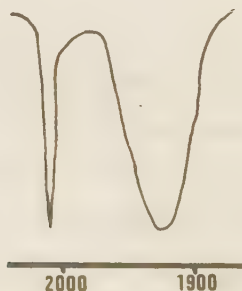
Abb.6 Mögliche Isomere für Verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Br}$.



νCO -Banden ausgeschlossen werden. Für Tricarbonyle der Punktgruppe C_{2v} werden 3 Banden (2 A_1 und B_1) mit unterschiedlicher Intensität erwartet⁴⁶⁾. Die für die all-cis-Struktur A (lokale C_{3v} -Symmetrie) erwarteten νCO -Banden der Rassen A_1 und E werden bei 2015 (A_1) und 1920 (E) $[\text{cm}^{-1}; \text{KBr}]$ mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 1:2 beobachtet⁶⁷⁾.

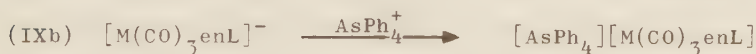
Eine genauere gruppentheoretische Betrachtung unter Berücksichtigung der Gesamtsymmetrie des Moleküls $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{Y}$ führt zu der Vorhersage von drei gleich intensiven, IR-aktiven νCO -Banden der Rassen $2\text{A}'$ und A'' ⁴⁶⁾. Die Ursache, daß jedoch nur zwei anstatt der drei geforderten Carbonylvalenzschwingungen gefunden werden, liegt in dem bandenverbreiternden Einfluß polarer Lösungsmittel (vgl. dazu⁶⁷⁾).

Abb.7 IR-Spektrum von 14 $\text{im}\nu(\text{M})\text{CO}$ -Bereich (in cm^{-1} , fest in KBr)



2.3.2 Tricarbonymetallverbindungen der VI.Nebengruppe

Durch thermische Umsetzung der Äthylendiamintetracarbonylmetall(0)-Verbindungen mit den anionischen Stickstoffliganden Adeninat, Guaninat und Theophyllinat erhält man die Tricarbonylmetallate der Zusammensetzung $[M(CO)_3enL]^-$, die als Tetraphenylarsonium (bzw. Tetraäthylammonium)salze ausgefällt werden (Gl. IXa und IXb).



	M	L ⁻
<u>15</u>	Mo	Adeninat
<u>16</u>	W	Adeninat
<u>17</u>	Mo	Guaninat
<u>18</u>	Mo	Theophyllinat

Bei der analogen Umsetzung mit den neutralen Purinbasen Adenin, Adenosin, Theophyllin und Xanthin im gleichen Solvens konnten keine Neutralkomplexe des Typs $[M(CO)_3enL]$ isoliert werden.

Tab. 4 Charakteristische $\nu(M)CO$ -Frequenzen (in cm^{-1}) und Carbonylkraftkonstanten k [$N\ m^{-1}$] der Verbindungen 15-18

Verb.	$A_1 \nu(M)CO$	E	k	k_i	LM
<u>15</u>	1882	1735	1287	72	DMSO
<u>16</u>	1870	1725	1272	70	DMSO
<u>17</u>	1885	1733	1287	74	KBr
<u>18</u>	1884	1743	1296	69	DMSO

Wegen der leichten Substituierbarkeit der zu Äthylendiamin cis-ständigen CO-Gruppe in $[M(CO)_4en]$ erhält man für $[M(CO)_3enL]^-$ das

fac-Isomere (vgl. Abb. 6), das entsprechend seiner pseudo C_{3v} -Symmetrie zwei IR-aktive ν CO-Banden der Rassen A_1 und E zeigt (Tab. 4). Die isomere C_{2v} -Struktur kann aus den auf S. 20 besprochenen Gründen ausgeschlossen werden.

Die Verbindungen $[M(CO)_3enL]^-$ (15-18) können als Substitutionsprodukte der Pentacarbonylmetallate $[M(CO)_5L]^-$ (8-12) aufgefaßt werden. Aufgrund der reinen σ -Donorwirkung von Äthylendiamin wird die gesamte negative Ladung in $[M(CO)_3enL]^-$ auf nur drei Carbonylgruppen übertragen, was sich in der insgesamt recht langwelligen Lage dieser ν CO-Absorptionen bemerkbar macht. Entsprechend ergeben sich auch kleinere Werte für die Kraftkonstante k und größere Werte für die Wechselwirkungskonstante k_i (Tab. 4), die nach der Cotton-Kraihanzel-Methode⁵⁵⁾ bestimmt wurden:

$$\text{Rasse } A_1: \lambda = \mu(k + 2 k_i)$$

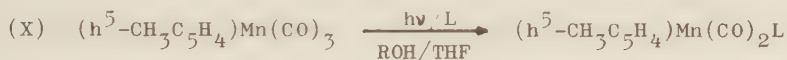
$$\text{Rasse E: } \lambda = \mu(k - k_i)$$

Die große Differenz der k -Werte zwischen den Pentacarbonyl- und Tricarbonylderivaten wird nicht nur durch die verschiedene Rückbindung für die drei bzw. fünf CO-Gruppen, sondern auch von der unterschiedlichen Polarität des Lösungsmittels verursacht. Es ist bekannt, daß mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels und mit stärkerer π -Rückbindung vom Metall zur CO-Gruppe die ν CO-Schwingungen nach tieferen Wellenzahlen verschoben werden⁶³⁾.

2.4 Dicarbonylmetallverbindungen

2.4.1 Dicarbonylmanganverbindungen

Durch direkte UV-Bestrahlung einer Lösung von $[(h^5-CH_3C_5H_4)-Mn(CO)_3]$ in Gegenwart der Neutralliganden Adenin, Adenosin, Theophyllin und Coffein können die orange-farbenen, luftempfindlichen (Nucleinbasen)- und (Nucleosid)dicarbonyl(h^5 -methylcyclopentadienyl)mangan(0)-Verbindungen 19-22 gemäß



L	
<u>19</u>	Adenin
<u>20</u>	Adenosin
<u>21</u>	Coffein
<u>22</u>	Theophyllin

erhalten werden. Es war jedoch nicht möglich, die instabilen Dicarbonylkomplexe der Alkaloide Theophyllin und Coffein aus der Reaktionslösung analysenrein zu gewinnen.

Für die Mangankomplexe $[(h^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2L]$, die in der $Mn(CO)_2$ -Gruppierung die lokale Symmetrie C_{2v} besitzen, können die Kraftkonstante k und die Wechselwirkungskonstante k_i aus den beiden νCO -Frequenzen der Rassen A_1 und B_1 durch die Cotton-Kraihanzel-Näherung⁵⁵⁾

$$\text{Rasse } A_1: \lambda = \mu(k + k_i)$$

$$\text{Rasse } B_1: \lambda = \mu(k - k_i)$$

erhalten werden (Tab.5). Die Valenzkraftkonstante $k(CO)$ ist eine günstigere Maßzahl für die Metall-Ligand-Wechselwirkung als die allgemein verwendete νCO -Streckschwingung der Rasse A_1 ⁶⁸⁾, da der $k(CO)$ -Wert auch die Frequenzdifferenz zwischen der A_1 - und B_1 -

Schwingung berücksichtigt⁵⁶⁾.

Das relative π -Akzeptorverhalten ($\Delta\pi$) der Purinliganden kann aus der Proportionalität $\Delta k \sim (\Delta\sigma + \Delta\pi)$ mit $\Delta k = k - k_{\text{Standard}}$ abgeschätzt werden. Diese Beziehung läßt sich zu $\Delta k \sim \Delta\pi$ vereinfachen, da in einer Reihe aminsubstituierter $[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$ -Derivate für reine σ -Donorliganden die νCO -Frequenzen A_1 und B_1 konstant sind⁶⁹⁾, und somit $\Delta\sigma$ gleich Null wird.

Tab.5 Charakteristische $\nu(\text{M})\text{CO}$ -Frequenzen (in cm^{-1} , fest in KBr) und Carbonylkraftkonstanten k [N m^{-1}] der Verbindungen 19-22

Verb.	$\nu(\text{M})\text{CO}$		k	k_i	Δk
	$A_1^{\text{a)}$	$B_1^{\text{a)}$			
<u>19</u>	1895	1825	1398	53	-46
<u>20</u>	1910	1832	1415	59	-29
<u>21</u>	1915	1835	1421	61	-23
<u>22</u>	1910	1833	1415	58	-29
St ^{b)}	1930	1850	1444	61	0

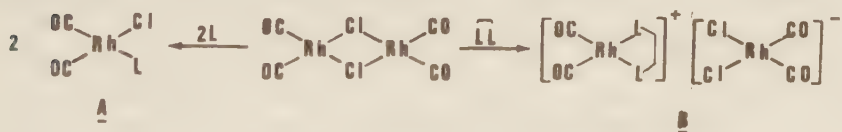
a) = st b) St = Standard $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Piperidin}]$
(in Benzol)

Die für die Nucleinbasen Adenin, Adenosin, Theophyllin und Coffein berechneten negativen Δk -Werte bedeuten einen stärkeren π -Donorcharakter dieser Liganden gegenüber dem Standard Piperidin, der keine π -Acidität besitzt. Wegen der Lösungsmittelabhängigkeit der νCO -Banden können die Δk -Werte nur qualitativ mit Piperidin verglichen werden.

2.4.2 Dicarbonylchloro(2',3'-O-isopropylidenguanosin)rhodium(I)

Die Halogenbrücken von Di-*μ*-chlorotetracarboxyldirrhodium(I) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ können mit Aminen und heterocyclischen Stickstoffbasen symmetrisch oder unsymmetrisch gespalten werden, je nachdem, ob das angreifende Nucleophil einzähnig oder zweizähnig an das Zentralatom koordiniert wird. Einzähnige Basen reagieren zu den gelben, monomeren cis-Dicarbonylrhodium(I)-Verbindungen $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L})\text{Cl}]$, während zweizähnige Chelatliganden die intensiv blau-grün gefärbten Salze $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L-L}]^+ [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{70)}$ bilden.

Gl.XI



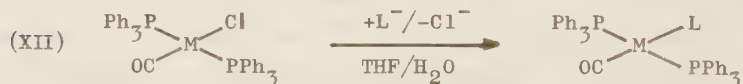
Die nach Gleichung XI erhaltenen Reaktionsprodukte (A) und (B) können durch ihre Schwingungsspektren einfach voneinander unterschieden werden. Ohne das Carbonylmuster von (B), das durch die Überlagerung der Spektren von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L-L}]^+$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ zustande kommt⁷⁰⁾, näher interpretieren zu müssen, kann die Bildung von cis- $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L})\text{Cl}]$ durch das Auftreten von nur zwei νCO -Banden gleicher Intensität (entsprechend einem Winkel OC-Rh-CO von 90°)⁷¹⁾ erkannt werden.

Die aus Gl.XI und den IR-Spektren zugänglichen, diagnostischen Informationen können zur Bestimmung des komplexchemischen Verhaltens ambidenter Liganden herangezogen werden. Die Reaktion von 2',3'-O-Isopropylidenguanosin, das wegen seiner besseren Löslichkeit eingesetzt wurde, mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ liefert gelbes Dicarbonylchloro(2',3'-O-isopropylidenguanosin)rhodium(I) (23). Aufgrund des IR-Spektrums (zwei νCO -Banden gleicher Intensität bei 2088 und 2016 cm^{-1} in CHCl_3 und einer νRhCl -Bande bei 310 cm^{-1} in KBr) ist 23 dem Typ **A** zuzuordnen. Guanosin tritt somit nicht als Chelatbildner auf. Die einzähnige Natur von Guanosin in 23 steht auch im Einklang mit der Analyse der inneren Schwingungen des koordinierten Nucleosids (vgl.Kap. 4.1.2.3)

2.5 Monocarbonylmetallverbindungen des 'Vaska'-Typs

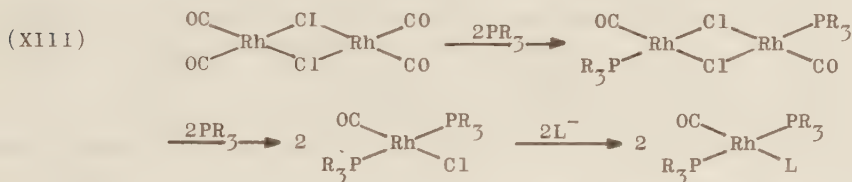
2.5.1 Darstellung

Die 'Vaska'-analogen Nucleinbasen- und Nucleosidverbindungen $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$; $\text{L} = \text{Anionen der Nucleinbasen und Nucleoside}$) können durch Metathese aus den entsprechenden Chlorokomplexen



Ir	Rh	L^-	Ir	Rh	L^-
<u>24</u>	<u>36</u>	Adeninat	-	<u>43</u>	Theobrominat
<u>25</u>	<u>37</u>	Cytosinat	<u>31</u>	<u>44</u>	Theophyllinat
<u>26</u>	<u>38</u>	Guaninat	-	<u>45</u>	2-Thiouracilat
<u>27</u>	<u>39</u>	Guanosinat	<u>32</u>	<u>46</u>	Thyminat
<u>28</u>	-	Hypoxanthinat	<u>33</u>	<u>47</u>	Uracilat
<u>29</u>	<u>40</u>	Inosinat	<u>34</u>	<u>48</u>	Uridinat
-	<u>41</u>	6-Mercaptopurinat	<u>35</u>	<u>49</u>	Xanthinat
<u>30</u>	<u>42</u>	Purinat	-	<u>50</u>	Xanthosinat

oder durch 'indirekte' Metathese aus Di- μ -chlorotetracarbonyl-dirhodium(I) in Gegenwart eines tertiären Phosphins nach der Reaktionsfolge⁷²⁾



R = n-Bu, L = Adeninat 51

dargestellt werden. Gl.XIII bietet den präparativen Vorteil, daß der Adeninatkomplex 51 ohne Isolierung der schwer kristallisierbaren $[\text{RhClCO}(\text{PBU}_3)_2]$ -Verbindung in einer 'Eintopfreaktion' aus dem leicht zugänglichen $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ erhalten wird.

Die gelben Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe lösen sich in polaren organischen Lösungsmitteln, zersetzen sich jedoch nach längerem Stehen in chlorierten Kohlenwasserstoffen*. Im Gegensatz zu den Rhodiumverbindungen addieren die Iridium-Komplexe Sauerstoff unter Bildung der O_2 -Addukte $[\text{IrL}(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (νCO : 2020 cm^{-1} ; $\nu\text{O-O}$: 850 cm^{-1} (in KBr)).

* Die Zersetzung von $[\text{MLCO}(\text{PR}_3)_2]$ beruht wahrscheinlich auf der Bildung von HCl aus CHCl_3 ⁷³⁾, das oxidativ an den Vaska-Komplex addiert wird und zur reduktiven Eliminierung des heterocyclischen Liganden L führt: $[\text{MLCO}(\text{PR}_3)_2] + \text{CHCl}_3 \rightarrow [\text{M}(\text{H})\text{LCICO}(\text{PPh}_3)_2] \rightarrow \text{HL} + [\text{MClCO}(\text{PR}_3)_2]$.

2.5.2 IR-spektroskopische Untersuchungen

2.5.2.1 $\nu(M)CO$ -Carbonylvalenzschwingungen

Die nach steigenden $\nu(M)CO$ -Frequenzen angeordneten Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe 24-50 lassen eine formale Beziehung zwischen den $\nu(M)CO$ -Werten und der Struktur der koordinierten Heterocyclen erkennen. Während die Iridium- und Rhodiumverbindungen der Purinkörper hohe $\nu(M)CO$ -Frequenzen besitzen, werden die entsprechenden $\nu(M)CO$ -Absorptionsbanden der Pyrimidinreihe bei tieferen Wellenzahlen gefunden (Tab.6). Ausnahmen bilden Guanin und Theobromin. Die tiefe Lage der $(M)CO$ -Schwingung von 43 überrascht jedoch nicht, da wegen des methylsubstituierten Stickstoffatoms N(7) das komplexchemische Verhalten von Theobromin dem einer Pyrimidinbase entspricht.

Aus den $\nu(M)CO$ -Frequenzen der Verbindungen $[MLCO(PPh_3)_2]$ lassen sich nach der Beziehung von Vaska und Peone⁷⁴⁾

$$X_L = X_F \frac{\Delta(\nu CO)_F^2}{\Delta(\nu CO)_L^2}$$

die π -Aciditäten der zu CO trans-ständigen, anionischen Liganden L durch Subtraktion der Wilmshurst'schen⁷⁵⁾ - oder σ -Elektronegativitäten X_σ von den Gesamtelektronegativitäten X_L bestimmen.

$$X_\pi = X_L - X_\sigma$$

Diese Gleichung beruht auf der Annahme, daß die Koordinationsverschiebung $\Delta(\nu CO)_L^2$ mit $\Delta(\nu CO)_L^2 = (\nu CO)_{\text{Gas}}^2 - (\nu(M)CO)_L^2$ in der isosteren Vaska-Reihe ein direktes Maß für die Gesamtakzeptorstärke X_L von L darstellt. Fluor wurde als Standardligand mit $X_\pi = 0$ und $X_\sigma = 4.02$ gewählt.

Tab. 6 $\nu(\text{M})\text{CO}$ -Valenzschwingungen (in CHCl_3) und δMCO -Deformationsbanden (in KBr) der Verbindungen des Typs $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$; Angaben in cm^{-1}

$[\text{IrLCO}(\text{PPh}_3)_2]$		$\nu(\text{M})\text{CO}$	δMCO	$[\text{RhLCO}(\text{PPh}_3)_2]$		$\nu(\text{M})\text{CO}$	δMCO	L-Typ	
-	Theobrominat	--		<u>43</u>	Theobrominat	1973	581	vorwiegend Purinbasen	Pyrimidinbasen
<u>26</u>	Guaninat	1962	608	<u>48</u>	Uridinat	1975	582		
<u>34</u>	Uridinat	1965	611	<u>38</u>	Guaninat	1976	576		
<u>32</u>	Thyminat	1967	611	<u>37</u>	Cytosinat	1981	580		
<u>25</u>	Cytosinat	1968	608	<u>46</u>	Thyminat	1983	580		
-	2-Thiouracilat	--	-	<u>45</u>	2-Thiouracilat	1983	580		
<u>33</u>	Uracilat	1971	609	<u>47</u>	Uracilat	1985	582		
<u>29</u>	Inosinat	1974	608	<u>40</u>	Inosinat	1985	580		
<u>27</u>	Guanosinat	1974	605	<u>39</u>	Guanosinat	1985	579		
<u>28</u>	Hypoxanthinat	1975	605	-	Hypoxanthinat	--	-		
<u>31</u>	Theophyllinat	1975	602	<u>44</u>	Theophyllinat	1987	576	Purinbasen	
-	6-Mercaptopurinat	--	-	<u>41</u>	6-Mercaptopurinat	1988	574		
<u>35</u>	Xanthinat	1977	604	<u>49</u>	Xanthinat	1989	572		
<u>24</u>	Adeninat	1978	609	<u>36</u>	Adeninat	1990	572		
<u>30</u>	Purinat	1980	603	<u>42</u>	Purinat	1992	575		
-	Xanthosinat	--	-	<u>50</u>	Xanthosinat	1995	572		
				<u>51</u>	Rh-Adeninat-CO(PBu_3) ₂	1971			

Die nach Vaska berechneten Gesamtelektronegativitäten X_L der Nucleinbasen und Nucleoside sind in Tab.7 angegeben. Die X_L -Werte der Iridium-Reihe sind mit Ausnahme der Thiouracil- und 6-Mercaptopurininiridiumkomplexe, die von der isostrukturellen und isoelektronischen Bedingung abweichen, nahezu mit den Werten aus der Rhodium-Reihe identisch. Obwohl die Wilmshurst'schen σ -Elektronegativitäten für die DNS-Bestandteile nicht bekannt sind, kann aus den hohen X_L -Werten dieser Liganden abgeschätzt werden, daß wegen der kleineren Gesamt- und größeren σ -Elektronegativität von Fluor, die Purin- und Pyrimidinbasen eine gewisse π -Acidität besitzen müssen.

Tab.7 Gesamtelektronegativität X_L der anionischen Nucleinbasen und Nucleoside für die Verbindungen $[MLCO(PPh_3)_2]$ ($M = Ir, Rh$)

Ligand	X_L	
	Ir	Rh
Adeninat	4,51	4,50
Cytosinat	4,26	4,26
Guaninat	4,13	4,14
Guanosinat	4,41	4,36
Hypoxanthinat	4,43	-
Inosinat	4,41	4,36
6-Mercaptopurinat	(7,62)	4,44
Purinat	4,56	4,56
Theobrominat	-	4,07
Theophyllinat	4,43	4,42
2-Thiouracilat	(6,73)	4,31
Thyminat	4,24	4,31
Uracilat	4,33	4,36
Uridinat	4,19	4,12
Xanthinat	4,48	4,47
Xanthosinat	-	4,65
Fluor ⁷⁴⁾	4,02	4,02

Das π -Donor- oder π -Akzeptorverhalten eines koordinierten Liganden L ist eine relative Größe und hängt von dem gesamten Koordinationsystem ab. Der Einfluß, der vom gegebenen Komplex auf die π -Bindungseigenschaften von L ausgeübt wird, ist jedoch für starke π -bindende Liganden geringer als für schwache π -Liganden. Dies erklärt, daß Nucleinbasen und Nucleoside sowie tertiäre Phosphine⁶⁸⁾ sowohl schwache π -Donatoren als auch π -Akzeptoren sein können, während das stark π -acide CO stets als π -Akzeptor auftritt.

2.5.2.2 δ MCO -Deformationsschwingungen

Die δ MCO -Deformationsbanden der planaren Vaska-Verbindungen $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ($M = \text{Ir}, \text{Rh}$; L = Monoanion der Nucleinbasen und Nucleoside) sind in Tab.6 zusammengestellt. Von den zwei zu erwartenden δ MCO-Banden kann eine davon durch Vergleich mit $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_3]$ leicht der B_2 -Schwingung (Deformationsschwingung aus der Ebene $\delta_v\text{MCO}$) zugeordnet werden. Diese $\delta_v\text{MCO}$ -Bande tritt wegen der zusätzlichen π -Wechselwirkung des CO-Liganden mit dem freien p_z -Orbital des Metalls bei größeren Wellenzahlen als die $\delta_h\text{MCO}$ -Bande (Schwingung in der Ebene, Rasse B_1) auf⁷⁶⁾. Letztere kann wegen der sehr intensiven X-sensitiven Schwingungsbanden des Triphenylphosphinliganden⁷⁷⁾ und der inneren Schwingungen der Nucleinbasen in diesem Frequenzbereich nicht eindeutig festgelegt werden. Die in ihrer Intensität variierende Bande bei 540 cm^{-1} , die versuchsweise der $\delta[\text{IrCO}]$ - und $\nu\text{Rh-CO}$ -Schwingung zugeordnet wurde⁵³⁾, ist wegen der bei 550 cm^{-1} absorbierende Bande von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ⁷⁸⁾ vermutlich auf eine Phosphinabsorption zurückzuführen.

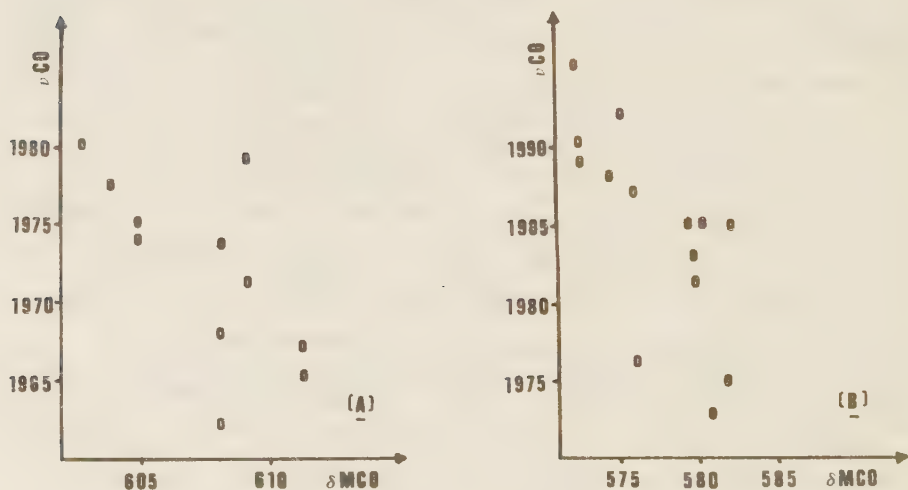
Auf die Bedeutung der δ MCO -Deformationsbande zur Interpre-

tation der Bindungsverhältnisse in Vaska-analogen Verbindungen wurde von Varshavskii et al.⁷⁶⁾ hingewiesen. Der von diesen Autoren gefundene Zusammenhang, daß mit abnehmender ν_{CO} -Wellenzahl die $\delta_{\text{V MCO}}$ -Frequenz in den Komplexen $[\text{RhXCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) ansteigt, kann zwanglos dadurch erklärt werden, daß mit stärkerer π -Rückbindung die δ_{MCO} -Schwingung erhöht wird.

Eine solche Beziehung gilt für die Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe nur grob qualitativ. Dies kann durch die geometri-

Abb.8 Beziehung zwischen den Wellenzahlen (cm^{-1}) der $\nu(\text{M})\text{CO}$ - und δ_{MCO} -Schwingungen in den Verbindungen $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$;

A) $\text{M} = \text{Ir}$, B) $\text{M} = \text{Rh}$



sche Anordnung der heterocyclischen Basenliganden erklärt werden. Wegen der raumerfüllenden Triphenylgruppen ist eine Ausrichtung der heterocyclischen Molekülebene nur senkrecht zur Koordinations-ebene (xy) möglich, was zu einer π -Rückbindung zwischen Metall und Base nur in der xy -Ebene, nicht aber in der xz -Ebene führt. Es ist

zu erwarten, daß eine Korrelation der νCO -Frequenzen mit den Wellenzahlen von $\delta_{\text{h}}\text{MCO}$ zu geringeren Abweichungen führt.

Eine qualitative Separierung der σ - und π -Anteile der Metall-Ligand-Bindung könnte aufgrund der anisotropen Rückbindungsverhältnisse in den Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe $[\text{MLCO}(\text{PR}_3)_2]$ aus den $\delta_{\text{h}}\text{MCO}$ - und $\delta_{\text{v}}\text{MCO}$ -Banden unter der Annahme, daß sich der σ -Anteil isotrop verhält, durch folgendes Gleichungssystem erhalten werden:

$$\Delta\delta_{\text{v}}\text{MCO} = n\Delta\sigma$$

$$\Delta\delta_{\text{h}}\text{MCO} = n\Delta\sigma + m\Delta\pi$$

2.5.3 Oxidative Additionsreaktionen

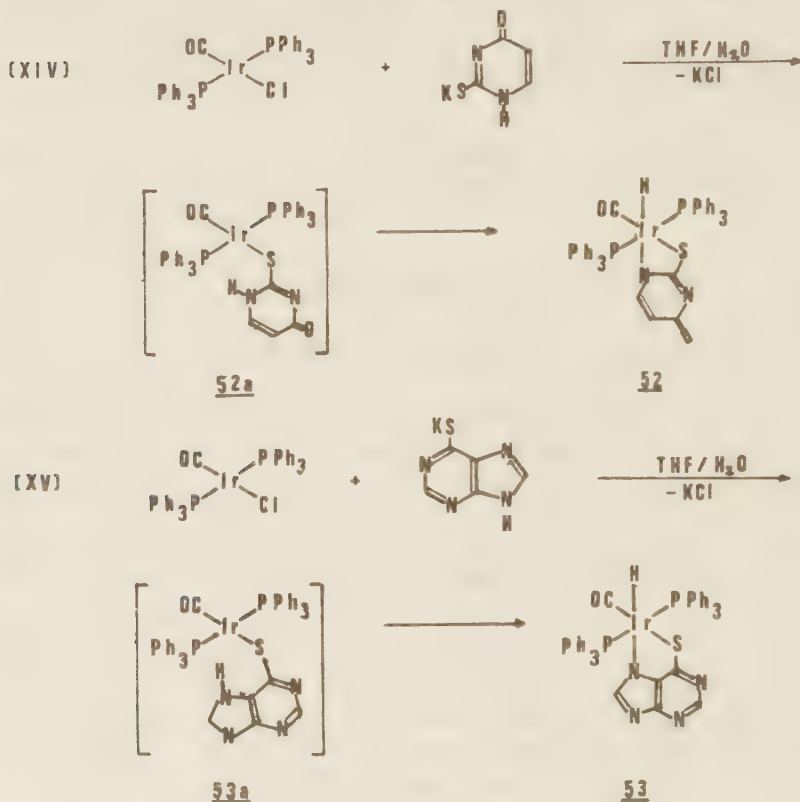
2.5.3.1 Intramolekulare oxidative Addition

Die nach Gl.XII erhaltenen Iridiumkomplexe mit den Thiobasen 2-Thiouracil (52) und 6-Mercaptopurin (53) zeigen gegenüber den analogen Verbindungen mit den Oxobasen Uracil und '6-Hydroxypurin'

Tab.8 $\nu(\text{M})\text{CO}$ -und νIrH -Banden (in cm^{-1}) der Verbindungen des Typs $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{MHLCO}(\text{PPh}_3)_2]$, gemessen in CHCl_3

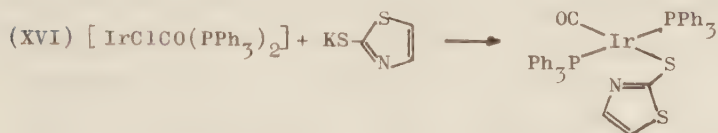
	M	L	$\nu(\text{M})\text{CO}$	νIrH
<u>33</u>	Ir	Uracilat	1971	
<u>52</u>	Ir	2-Thiouracilat	2035	2160
<u>28</u>	Ir	Hypoxanthinat	1975	
<u>53</u>	Ir	6-Mercaptopurinat	2047	2155
<u>47</u>	Rh	Uracilat	1985	
<u>45</u>	Rh	2-Thiouracilat	1983	
-	Rh	Hypoxanthinat	-	
<u>41</u>	Rh	6-Mercaptopurinat	1988	

(Hypoxanthin) deutlich größere νCO -Wellenzahlen (Tab. 8). Dies ist charakteristisch für eine Änderung der Oxidationsstufe von I nach III (vgl. dazu ⁷⁹) und kann durch eine intramolekulare oxidative Addition unter Wasserstoffwanderung vom Stickstoff des zweibasigen Heterocyclus auf das Zentralatom erklärt werden:



Die Isomerisierung 52a $\rightarrow$ 52 und 53a $\rightarrow$ 53 wird durch das Auftreten einer intensitätsschwachen νIrH -Valenzschwingung im Bereich von 2100–2200 cm^{-1} in 52 und 53 gestützt. Die Zwischenstufen 52a und 53a erscheinen aufgrund der Isolierung der entsprechenden Rhodiumverbindungen 41 und 45 plausibel. Auch konnte mit dem Thiazol-2-

thionat die entsprechende tetrakoordinierte Iridium(I)-Verbindung ($\nu\text{CO} = 1988 \text{ cm}^{-1}$) erhalten werden⁸⁰⁾:



In Übereinstimmung mit einer Chelatstruktur für 52 und 53 erwiesen sich die Verbindungen in Chloroformlösung als monomer (Tab.34). Der gespannte Vierring in 52 ist ein seltener Strukturtyp, doch konnte für [Bis(pyridin-2-thiolato)bis(triphenylphosphin)ruthenium(II)] eine analoge zweizahnige Koordination über das endocyclische N- und exocyclische S-Atom röntgenographisch nachgewiesen werden⁸¹⁾. In 53 sollte die Ausbildung des fünfgliedrigen Chelatrings gegenüber der Bildung des Vierrings ($\text{Ir-N}_1\text{-C}_6\text{-S}$) bevorzugt sein.

Die Stereochemie der verschiedenen möglichen Isomeren von 52 und 53 konnten nicht festgelegt werden. Längere Reaktion für 52 oder längeres Lagern führt zu einer neuen $\nu(\text{Ir})\text{CO}$ -Bande bei 2055 cm^{-1} ; das Fehlen zusätzlicher Banden bei 850 cm^{-1} νIrO_2 oder 1140 cm^{-1} bzw. $1050, 1300\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ schließt die Bildung eines Sauerstoffadduktes oder die Oxidation des Schwefels durch Sauerstoffverunreinigungen aus. Das Auftreten einer neuen Absorption bei 2115 cm^{-1} (fest in KBr) spricht für eine Isomerisierung des Hydrids 52. Die "zeitabhängige" Isomerisierung der Verbindungen des Typs $[\text{Ir}(\text{H})(\text{SR})\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$ wurde gelegentlich beobachtet⁸²⁾.

Die Komplexe $\text{trans-}[\text{RhLCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{L} = 2\text{-Thiouracilat}$, 45; 6-Mercaptopurinat , 41) wandeln sich nicht in die Rh(III)-Verbindungen um. Es ist bekannt, daß Rhodium(I)-Komplexe weniger zur

oxidativen Addition neigen und weniger stabile Rn(III)-Hydrid-Komplexe bilden^{83,84)}.

Die Oxoliganden Uracilat und Hypoxanthinat gehen keine intramolekularen oxidativen Additionsreaktionen mit $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ein. Der Aciditätsunterschied zwischen den O- und S-Liganden kann nicht der einzige Faktor sein, der für die oxidative Addition verantwortlich ist, da im Fall der Pyrimidinbasen Uracil und 2-Thiouracil die zweiten pK_{a_2} -Werte in der gleichen Größenordnung liegen (Tab.9). Obgleich kein quantitatives Maß für die

Tab.9 Säuredissoziationskonstanten der Purin- und Pyrimidinbasen

Verbindung	pK_{a_1}	pK_{a_2}
Uracil ⁹⁴⁾	9,46	13,2
2-Thiouracil ⁴⁵⁾	7,65	>13
Hypoxanthin ⁶²⁾	8,9	12,1
6-Mercaptopurin ⁶²⁾	7,8	10,8

Additionsbereitschaft eines Liganden bekannt ist, wird angenommen, daß die Stabilität des gebildeten Hydrids von den Donoreigenschaften der konjugierten Base^{*} abhängig ist⁸⁵⁾. So kann die unterschiedliche Reaktivität der koordinierten Oxo- und Thiobasen dahingehend interpretiert werden, daß die größere Chelatbildungstendenz der S-Donoren die treibende Kraft für die Bildung der Ir(III)-Verbindungen darstellt.

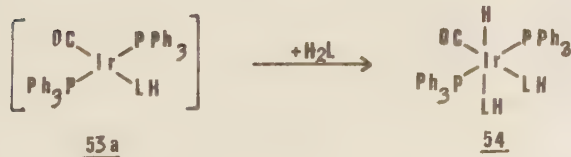
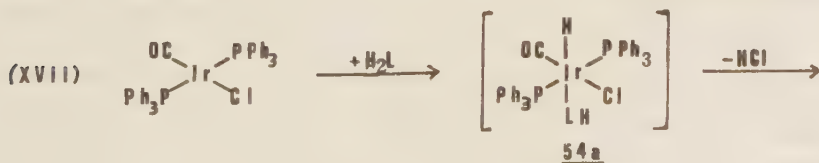
Auf den Zusammenhang zwischen Additionsbereitschaft eines Liganden L und dessen Stellung in der nephelauxetischen Reihe hat Roundhill⁸⁵⁾ hingewiesen. Liganden, die einen geringeren nephelauxetischen Effekt zeigen, werden weniger leicht addiert. Entsprechend der nephelauxetischen Reihe $\text{F} < \text{O} < \text{N} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{S} < \text{J} < \text{Se}$ ist

^{*} Die Nucleinbasen sind hier als Säuren aufzufassen.

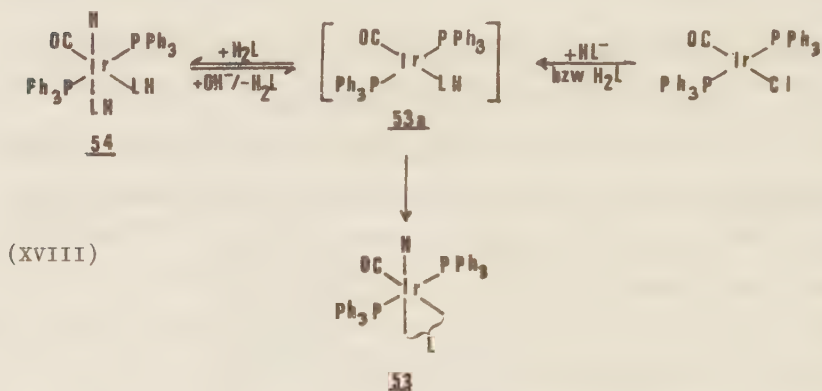
für S-Liganden eine größere Additionsbereitschaft als für O- oder N-Donatoren zu erwarten. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß für Thio-Liganden, die zusätzlich ein Stickstoffatom enthalten, ein größerer nephelauxetischer Effekt vorausgesagt wurde⁸⁶⁾, der sich besonders bei Thiouracil und 6-Mercaptopurin auswirken könnte.

2.5.3.2 Oxidative Addition der Neutralliganden 6-Mercaptopurin und 2-Thiouracil an $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$

Die in homogener THF-Lösung durchgeführte oxidative Addition des zweibasigen Neutralliganden 6-Mercaptopurin (H_2L) an $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$ führt bei Raumtemperatur zu der durch Elementaranalyse und IR-Spektrum ($\nu(\text{IrH})$: 2180 cm^{-1} , $\nu(\text{Ir})\text{CO}$: 2055 cm^{-1} ; fest in KBr) charakterisierten Verbindung $[\text{IrH}(\text{HL})_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$ (HL = Monoanion von 6-Mercaptopurin) 54, deren Bildung durch die Reaktionsfolge XVII, die typisch für die oxidative Addition von Thiolen an Ir(I)-Komplexe ist^{82,87)}, erklärt werden kann. Dabei wird zunächst Ir(I) von H_2L zu 54a oxidiert, das nach reduktiver Eliminierung von HCl über die ebenfalls nichtisolierbare Zwischenstufe 53a durch den Angriff eines weiteren H_2L -Moleküls zu 54 reagiert. Das freigesetzte HCl wird von $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$ als $[\text{IrHCl}_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\nu(\text{IrH})$: 2235 cm^{-1} , $\nu(\text{Ir})\text{CO}$: 2020 cm^{-1} ; fest in KBr) abgefangen.



Verbindung 54 ist gegenüber wässriger Kalilauge nicht stabil und spaltet ein Molekül H_2L ab; die dabei postulierte Zwischenstufe 53a lagert sich rasch in 53 um, das auch direkt aus der Reaktion XV zugänglich ist.



Wie die Reaktionsgleichungen XV, XVII und XVIII zeigen, konkurrieren für die Bildung von 53 und 54 die intramolekulare und intermolekulare oxidative Addition von 6-Mercaptopurin an 53a. Die Reaktionsrichtung ist dabei entscheidend vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängig; in neutralem Medium wird 54 in alkalischem Medium 53 gebildet.

Bei Reaktion von $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ mit 2-Thiouracil konnten keine Reinprodukte isoliert werden. Neben der Bildung eines Hydrids (ν_{IrH} : 2190 cm^{-1} , 2047 cm^{-1} ; (CHCl_3)), dessen genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist (jedoch mit Struktur 54 vergleichbar sein könnte), wurde eine Decarbonylierung des Thiouracilkomplexes beobachtet. Daneben entstand auch die cis-Dichloro-Verbindung $[\text{IrHCl}_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$.

3 Palladium- und Platinkomplexe mit Nucleinbasen und Nucleosiden

Synthesemöglichkeiten zur Darstellung zweiwertiger Palladium- und Platinverbindungen sind zahlreich dokumentiert⁸⁸⁻⁹⁰⁾, doch gab es zu Beginn dieser Arbeit noch wenige Beispiele für die Isolierung von Edelmetallkomplexen mit DNS-Bestandteilen⁹¹⁻⁹³⁾. Inzwischen wurden jedoch unabhängig von uns von Thecphandes^{4,5,95-101)}, Rosenberg^{102,103)}, Thomson¹⁰⁴⁾, Goodgame¹⁰⁵⁾, Terzis¹⁰⁶⁾, Kong¹⁰⁷⁾, Lippard¹⁰⁸⁾, Lock¹⁰⁹⁾, Bau¹¹⁰⁾, Martin¹¹¹⁾, Tobias¹¹²⁾ und Powell¹⁰³⁾ eine Reihe neuer, vorwiegend nucleinhaltiger Amin- und Chloroplatin(II)-Komplexe dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Einige Strukturen konnten röntgenographisch gesichert werden^{106,108-110)}, doch war es nicht möglich, die Verbindungen $[\text{PtL}_2\text{L}'_2]$ ⁹⁶⁾ (L = Inosin, L' = Cytosin), $[\text{PtenL}_2]$ ^{99,104)} (L = Adenosin), $[\text{PtenL}]$ ¹⁰¹⁾ (L = Guanosin) und $[\text{PtL}_2]$ ⁹⁶⁾ (L = Guanosin, Inosin) eindeutig zu charakterisieren.

Die bereits im Festzustand bei Raumtemperatur eintretende Zersetzung von $[\text{PtL}_2\text{L}'_2]$ (L = Pyridin, L' = Guanosin)¹⁰¹⁾ zeigt, daß Pyridinliganden weniger geeignet sind, die neutralen Nucleoside an d⁸-Systemen zu stabilisieren. Die geringe Stabilität der Pyridinkomplexe ist jedoch nicht überraschend, da nach dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) eine ungünstige Wechselwirkung zwischen dem weichen Zentralatom und harten Pyridinliganden resultiert. Umgekehrt sollte die Einführung eines weichen Liganden zu einer Stabilisierung von Platinverbindungen mit Nucleinbasen führen. Durch Einführung von weichen, d.h. von π -aciden Liganden wird die Elektronendichte an Platin verringert; das nun mehr "härtere" Platin kann zu "härteren" N-Liganden eine

* Nachtrag: weitere Autoren s.Lit.²⁴²⁾

Tab.10 Zusammenstellung der in den letzten Jahren publizierten Palladium- und Platinkomplexe mit DNS-Bestandteilen als Liganden

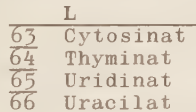
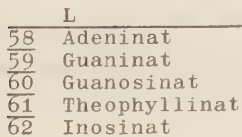
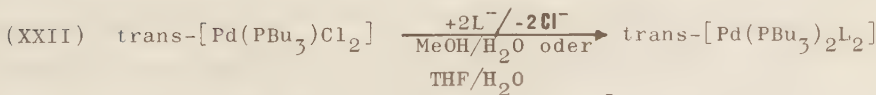
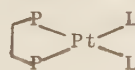
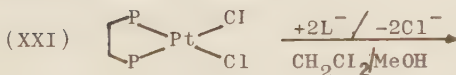
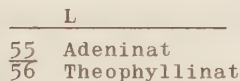
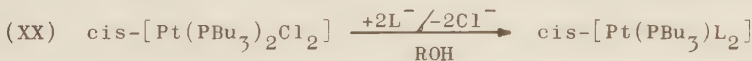
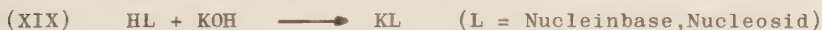
Komplextyp	M	X	L'	L	Lit.
$[\text{MX}_n\text{L}_2]^{2-}$	Pd, Pt	Cl		6-Mercaptopurin	91
$[\text{MX}_2\text{L}]^-$	Pt	Cl		Adenosin, Guanosin, Inosin, Xanthosin	107
$[\text{MX}_3\text{L}]$	Pt	Cl		9-Methyladeninium	106
$[\text{MX}_2\text{L}_2]$	Pt	Cl, Br, J		Adenin, Adenosin, Guanin, Guanosin, Cytosin, Inosin	96-98, 242
$[\text{MX}_2\text{L}]$	Pt	Cl, Br		6-Mercaptopurintribosid, DNS	95
$[\text{MX}_2\text{L}'\text{L}]$	Pt	Cl	$\text{R}_2\text{SO}, \text{DMF}$	1-Methylcytosin, Inosin, Xanthosin, Guanosin, Adenin	109, 242, 243
$[\text{MXL}]_n$	Pt	Cl, Br	NH_3, PV	Adenosin-1-oxid, 6-Mercaptopurintribosid	95, 97
$[\text{ML}'_2\text{L}_2]^{2+}$	Pt		NH_3, PV	Guanosin, Inosin, Xanthosin, Cytidin, Adenosin	34, 101
			Inosin	Guanosin	96
$[\text{ML}'_2\text{L}_2]^{2-}$	Pt		NH_3 ,	Inosin monophosphat	105
$[\text{ML}'\text{L}_2]^{2+}$	Pd, Pt		en	Guanosin, Inosin, Xanthosin, Cytidin, Thymidin, Uridin	101, 110-111
$[\text{ML}'\text{L}]^+$	Pt		dien	AMP, CMP, GMP, Adenosin, Cytosin, Purintribosid	99, 100
			en	Adenosin-1-oxid, 6-Mercaptopurintribosid	95, 97
$[\text{ML}_2]$	Pd, Pt			6-Mercaptopurin(-tribosid)	92, 95, 108
$[\text{ML}_n]^{2+}$	Pt			Guanosin, Inosin	96
$[\text{M}_2\text{X}_4\text{L}'_2\text{L}]$	Pt	Cl	DMSO	9-Methyladenin	103
$[\text{M}_2\text{X}_3\text{L}'_2\text{L}]$	Pt	J	DMF	Adenin(at)	242
$[\text{MXL}'_2\text{L}]^+$	Pt	Cl	NH_3	DNS	5
$[\text{MXL}'_2\text{L}]$	Pt		NH_3	DNS	5
Platinblau	Pt			2, 4-Dioxypyrimidin, Adenin	2, 102, 244

stabilere Bindung bilden. Solche Überlegungen werden z.B. bei der Bindungsisomerie von phosphin- oder aminhaltigen Thio- bzw. Isothiocyanatkomplexen herangezogen¹¹⁹⁾. Der in Richtung Piperidin > Pyridin > SeR_2 > AsR_3 > PR_3 zunehmende weiche Charakter läßt vermuten, daß die Phosphinkomplexe begünstigt sind, ternäre Koordinationsverbindungen mit Nucleinbasen zu bilden.

3.1 Einkernige Phosphinkomplexe

3.1.1 Darstellung

Die neutralen, tetrakoordinierten phosphinhaltigen Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe von Palladium und Platin können durch Metathese aus den entsprechenden Chlorokomplexen mit den isolierten oder in situ dargestellten Alkalisalzen der DNS-Bestandteile erhalten werden (Gl.XIX-XXII):



3.1.2 Eigenschaften der Komplexe 55-66

3.1.2.1 Physikalische Eigenschaften

Die farblosen bis schwach gelb gefärbten, luftstabilen Verbindungen 55-66 zeigen keine definierten Schmelzpunkte und zersetzen sich ab 180°C. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln wenig löslich, können aber teilweise aus Methanol umkristallisiert^{*} werden; die Löslichkeit in DMSO ist unterschiedlich und zuweilen tritt Reaktion mit diesem Solvens ein. Die Neutralverbindung 58 zeigt keine Leitfähigkeit ($0.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$).

3.1.2.2 Anti-Tumor-Aktivität

Die Verbindungen 55, 57, 59 und 67 wurden vom National Cancer Institute, Maryland, USA, im Tierversuch (BDF₁-Mäuse) gegen Leukämie L-1210 getestet; sie zeigten keine Aktivität.

3.1.3 Cis- oder trans-Struktur der Verbindungen 55-66

Die cis- oder trans-Struktur der Verbindungen 55-66 konnte experimentell nicht bestimmt werden; die Löslichkeit der Verbindungen 55 und 56 war zu gering, um die Kopplungskonstante $J_{\text{Pt-P}}$, die zur Unterscheidung der cis- und trans-Isomerie herangezogen werden kann, im ³¹P-Spektrum zu ermitteln. Auch ist die Zuordnung der $\gamma\text{M-P}$ -Streckschwingungen, die Aufschluß über die Symmetrie des entsprechenden Komplexes geben, nicht gesichert⁹⁰⁾.

Substitutionsreaktionen an quadratisch planaren Pt^{2+} -Verbindungen verlaufen in Abwesenheit von Isomerisierungskatalysatoren unter Erhaltung der Konfiguration^{88,89)}. Es ist daher anzunehmen, daß aus cis-[Pt(PBu₃)₂Cl₂] die cis-isomeren und aus trans-[Pd(PBu₃)₂Cl₂] die trans-isomeren Nucleinbasenkomplexe gebildet werden. In der Reihe [Pd(PR₃)₂X₂] (R=n-Butyl; X=Anion) ist im allgemeinen nur die trans-Form bekannt⁹⁰⁾.

^{*} Die lösungsmittelhaltigen, klaren Kristalle trüben sich bereits nach kurzem Trocknen.

3.1.4 Reaktivität der Phosphinkomplexe

Die Substitution der Chlorliganden nach Gl.XX-XII kann als Konkurrenzreaktion zwischen den Nucleophilen L^- (L =Anion der Nucleinbasen und Nucleosiden) und OH^- aufgefaßt werden. Obwohl OH^- eine beträchtliche Affinität gegenüber Pt^{2+} und Pd^{2+} besitzt [$M^{2+} + OH^- \longrightarrow M(OH)_2$; $K_{Pd}=10^{31}$; $K_{Pt}=10^{35}$] ¹¹³⁾, wird nur die Komplexierung der Nucleinbasen und Nucleoside beobachtet. Dies kann aufgrund der kinetischen Parameter n^0 , S und k_s (n^0 =nucleophile Reaktivitätskonstante, S =Selektionsfaktor, k_s =Solvolysiskonstante' bzw. 'wahre' Reaktivität eines Komplexes), die für den Zweiwegemechanismus der bimolekularen Verdrängungsreaktionen an planaren Palladium- und Platinkomplexen dem Prinzip der linearen Beziehung der freien Energie

$$\lg k_y = n^0 S + \lg k_s$$

gehorschen ^{88,114)}, wie folgt erklärt werden:

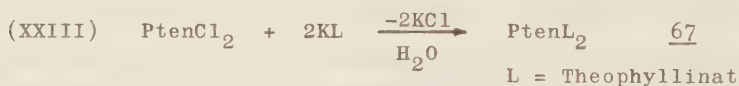
Die Phosphinkomplexe haben jeweils in der Palladium- und Platinreihe die größten S - und die kleinsten k_s -Werte (Tab.11), was bedeutet, daß diese Komplexe gegenüber einer Änderung der Natur des

Tab.11 Nucleophile Selektionsfaktoren (S) und 'wahre' Reaktivitäten verschiedener Palladium ¹¹⁴⁾- und Platinkomplexe ⁸⁸⁾

Komplex	S	$\lg k_s$
trans-[Pt(PEt ₃) ₂ Cl ₂]	1.43	-8.82
trans-[Pt(AsEt ₃) ₂ Cl ₂]	1.25	-7.44
[PtEnCl ₂]	0.64	-5.25
trans-[Pd(PPr ⁿ ₃) ₂ Cl ₂]	1.0	
trans-[Pd(AsEt ₃) ₂ Cl ₂]	0.9	-2.38
trans-[Pd(C ₅ H ₁₁ N) ₂ Cl ₂]	0.64	-0.71

eintretenden Nucleophils besonders empfindlich sind und daß sie stärker zwischen schwachen und starken nucleophilen Reaktanden selektieren. Da nun OH^- ein sehr schwaches Nucleophil ist und die Nucleophilie der anionischen Nucleinbasen größere n^{o} -Werte als neutrales Imidazol ($n_{\text{Pt}}^{\text{o}}(\text{Imidazol})=3.08$)⁹⁰⁾ erreichen sollten*, ist der Reaktivitätsunterschied von OH^- und L^- genügend groß, um eine kinetische Diskriminierung zwischen dem Hydroxid-Anion und den Nucleinbasen und Nucleosiden zu erreichen.

Im Vergleich zu den Phosphinkomplexen haben die Aminverbindungen kleinere S- und größere k_{S} -Werte, die eine größere Reaktivität gegenüber schwächeren Nucleophilen und eine geringere Differenzierung zwischen verschiedenen Reaktanden bedeuten. Es kann deshalb erwartet werden, daß die Hydrolyse in den aminhaltigen Palladium- und Platinkomplexen an Bedeutung gewinnt. Das Experiment scheint diese Vorhersage zu stützen, da für Verbindungen des Typs $[\text{PtenL}_2]$ (L=Anion der Nucleinbasen) nur im Falle von Theophyllin (Gl.XXIII) ein analysenreines Produkt isoliert wurde.



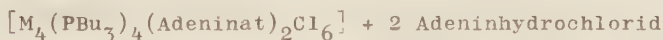
Auch die leichte Hydrolyse von $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ (L=Inosin)⁹⁶⁾ entspricht dem erwarteten Verhalten von Aminkomplexen.

* Die nucleophilen Reaktivitätskonstanten der Nucleinbasen sind nicht bekannt, doch kann angenommen werden, daß eine Deprotonierung des Imidazolringes in den Purinbasen wie im Fall von Thiophenol zu einer Erhöhung von n^{o} führt ($n_{\text{PhSH}}^{\text{o}}=4.15$; $n_{\text{PhS}^-}^{\text{o}}=7.17$)⁸⁸⁾.

3.2 Mehrkernige Palladium- und Platinkomplexe

3.2.1 Reaktion von $[M(PBu_3)Cl_2]_2$ (M=Pd,Pt) mit neutralem Adenin

Läßt man den Neutralliganden Adenin (HL) mit dimerem, chlorverbrücktem $[M(PBu_3)Cl_2]_2$ (M=Pd,Pt) in homogener Phase reagieren (Gl.XXIV), so wird nicht das erwartete, monomere trans- $[M(PBu_3)_2(HL)Cl]$ isoliert, sondern eine mehrkernige Verbindung, deren Zusammensetzung $M_4C_{58}Cl_{16}H_{116}N_{10}P_4$ durch Gesamtanalyse und osmometrische Mol.-Massebestimmung (Tab.34) ermittelt wurde.



Die gelben, in organischen Lösungsmitteln gut löslichen Verbindungen 68 und 69 zeigen keine elektrische Leitfähigkeit (Tab.34). Um die Elektroneutralität dieser Komplexe zu wahren, muß Adenin als Anion gebunden sein. Das Molverhältnis Metall:Adeninat = 2:1 läßt auf eine adeninatverbrückte Struktur schließen, die in Abb.9 dargestellt ist.

Abb. 9 Struktur von $[M_4(PBu_3)_4Adeninat_2Cl_6]$ [M=Pd(68), Pt(69)]



Der in Gl.XXIV bei der Bildung von 68 und 69 abgespaltene Chlorwasserstoff wird als Adeninhydrochlorid gebunden, das nach Abtrennung aus der Reaktionslösung IR-spektroskopisch durch die hohe Lage der δNH_2 -Deformationsschwingung bei 1700 cm^{-1} eindeutig von Adenin ($\delta \text{NH}_2=1670 \text{ cm}^{-1}$) unterschieden werden kann¹¹⁵).

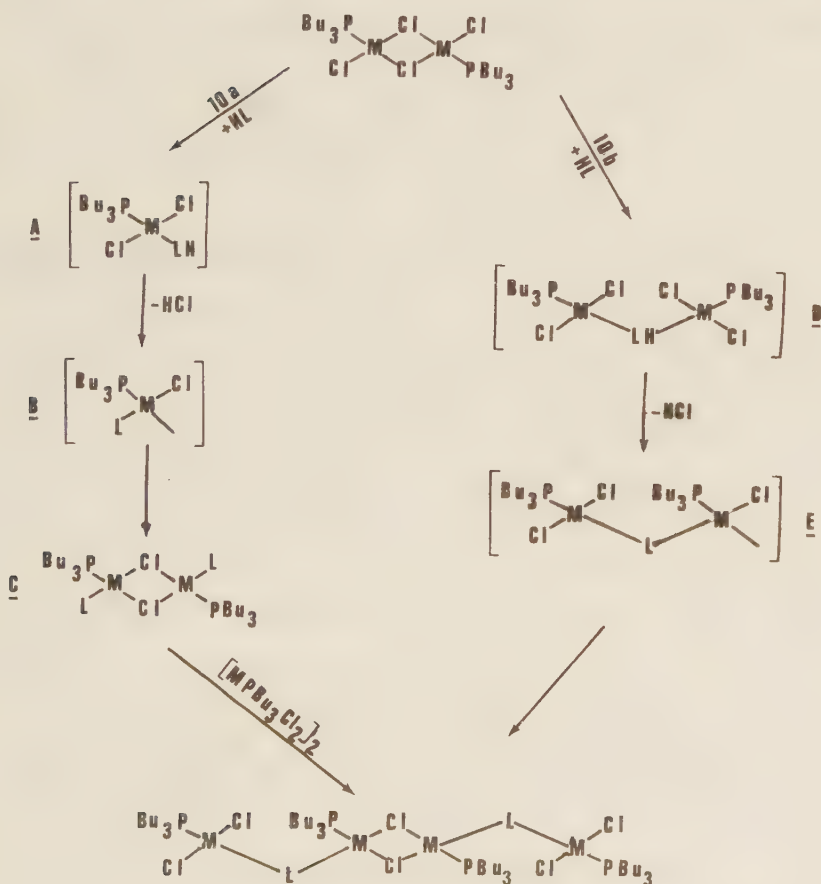
Der mögliche Weg zu 68 bzw. 69 ist in Abb.10 veranschaulicht. Dabei können zwei Mechanismen (10a und 10b) diskutiert werden.

Der Primärschritt in 10a wird durch einen Angriff von Adenin (HL) auf $[\text{MPBu}_3\text{Cl}_2]_2$ eingeleitet, wobei Adenin einzähnig fungiert. Die durch Halogenbrückenspaltung gebildeten Fragmente $[\text{MPBu}_3](\text{HL})\text{Cl}_2$ spalten intramolekularen Chlorwasserstoff ab und dimerisieren über B zu C, das mit weiterem $[\text{MPBu}_3\text{Cl}_2]_2$ zu 68 (bzw. 69) reagiert.

Alternativ können über die zweikernige Zwischenstufe D nach Eliminierung von HCl durch Dimerisierung von E die tetranuclearen Verbindungen 68 (bzw. 69) gebildet werden (10b).

Bisher ist es nicht möglich, zwischen den beiden Wegen zu entscheiden. Einerseits konnte die dimere Verbindung C durch unabhängige Synthese isoliert (Gl.XXVIII) und der Reaktionsschritt C $\rightarrow$ 68 experimentell nachvollzogen werden (Gl.XXXIII), andererseits gelang die Darstellung der Zwischenstufe D mit "HL"=Adenosin (Gl.XXXIV), das keinen sauren N-H-Wasserstoff enthält und einer HCl-Abspaltung unzugänglich ist.

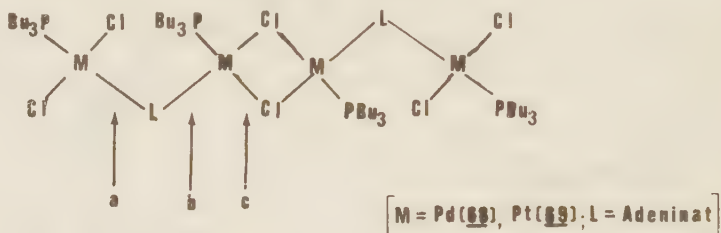
Abb.10 Für die Bildung von 68 und 69 vorgeschlagene Reaktionsmechanismen. Der Primärschritt wird durch einen Angriff des Neutralliganden Adenin auf $[M(PBu_3)Cl_2]_2$ eingeleitet, wobei Adenin einzähnig (10a) oder zweizähnig (10b) funktiert.



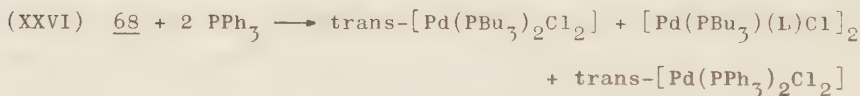
	Verh.	M	L
<u>68</u>		Pd	Adeninat
<u>69</u>		Pt	Adeninat

3.2.1.1 Reaktionen von 68 und 69 mit tertiären Phosphinen

Die relative Stabilität der Chlor- und Adeninatbrücken in den Verbindungen 68 und 69 kann dadurch abgeschätzt werden, daß man die bei der Brückenspaltung mit tertiären Phosphinen gebildeten Reaktionsprodukte bestimmt. Für den Angriff von PR_3 an 68 und 69 bestehen die Möglichkeiten a, b und c:



Wie die Aufarbeitung der Lösungen aus den Reaktionen XXV-XXVII

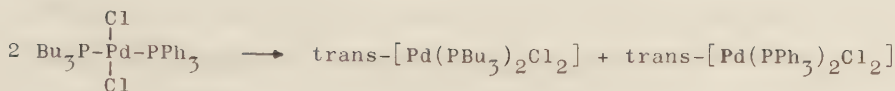


zeigt, wird stets die Bildung von $[\text{M}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$ und

(M=Pd,Pt) beobachtet, was für den Angriff a) und für

eine leichte Abspaltbarkeit der terminalen $\text{Bu}_3\text{P}-\text{M}-\text{Cl}$ -Gruppe spricht.

Das Auftreten von $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ und $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (Gl.XXVI) kann durch die Disproportionierung des in situ gebildeten, instabilen Phosphinkomplexes $\text{Bu}_3\text{P}-\text{Pd}(\text{Cl})_2-\text{PPh}_3$ gemäß



erklärt werden. Bei Reaktion XXVII findet eine trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung des primär zu erwartenden trans- $[\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ statt. Die cis- und trans-Strukturen der Verbindungen $[\text{M}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$ wurden IR-spektroskopisch ermittelt. Die trans-Verbindungen zeigen nur eine, die cis-Komplexe zwei $\nu_{\text{M-Cl}}$ -Banden:

cis- $[\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$: 305, 280 cm^{-1}

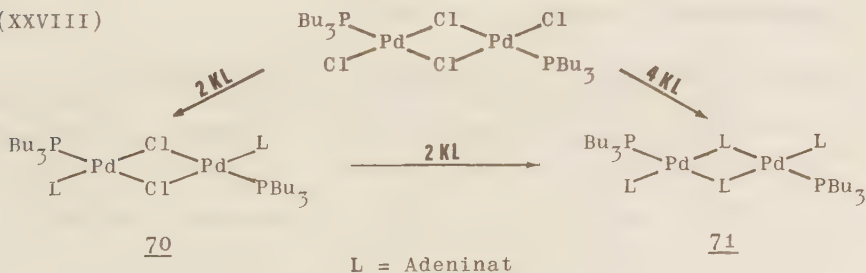
trans- $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$: 350 cm^{-1}

trans- $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$: 355 cm^{-1}

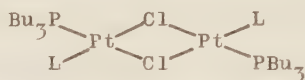
3.2.2 Reaktionen von $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$ mit Kaliumadeninat

Die schrittweise Substitution der Chlorliganden in $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$ gelingt durch stöchiometrischen Umsatz mit dem Kaliumsalz von Adenin (KL). Bei einem Adeninat- zu Palladiumverhältnis von 1:1 kann der gelbe, aus Methanol feinkristalline Komplex 70 (Gl.XXVIII) isoliert werden, der mit weiterem Kaliumadeninat zu der farblosen Koordinationsverbindung 71 reagiert. 71 ist auch direkt aus $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$ mit überschüssiger Nucleinbase zugänglich (Gl.XXVIII):

(XXVIII)

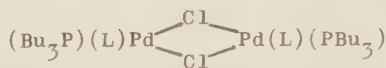


Ebenso wurden der zu 70 analoge Platinkomplex 72 und die zu Adenin-analogen Palladiumverbindungen $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)(\text{L})\text{Cl}]_2$ mit $\text{L} = \text{Uracilat } \underline{73}$, Thyminat 74, Cytosinat 75, Inosinat 76 und Guanosinat 77 dargestellt, die jedoch nicht näher untersucht wurden.



72

$\text{L} = \text{Adeninat}$



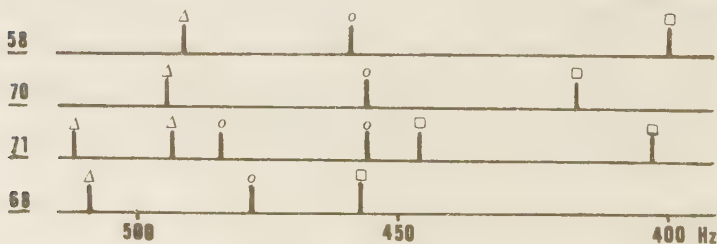
L

<u>73</u>	Uracilat
<u>74</u>	Thyminat
<u>75</u>	Cytosinat
<u>76</u>	Inosinat

In dem durch Gesamtanalyse, osmometrische Molmassebestimmung und Leitfähigkeitsmessung (Tab.34) charakterisierten Neutralkomplex 70 werden endständige Adeninatligenanden angenommen. Wie ein Vergleich mit dem adeninatverbrückten Komplex 68 zeigt (Abb.11), sind die Protonensignale $\text{C}(2)\text{H}$ und $\text{C}(8)\text{H}$ von 70 gegenüber 68 nach höherem Feld verschoben und fallen in den für terminale Koordination typischen Resonanzbereich der Verbindung 58.

Für die Verbindung 71, die keine Leitfähigkeit in Methanol zeigt (Tab.35), konnte aufgrund der geringen Löslichkeit die Molmasse nicht bestimmt werden. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ist jedoch aus Anzahl und Lage der Absorptionsbanden zu entnehmen, daß terminale und verbrückende Adeninatligenanden vorliegen, was für die dimere Struktur von 71 spricht (Abb.11).

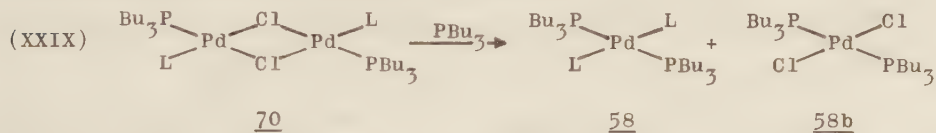
Abb.11 ^1H -NMR-Spektren der Adeninat-Komplexe 58, 68, 70 und 71 (Chem.Verschiebungen in Hz; aufgenommen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ mit TMS als internem Standard; Symbole: $\text{C}(2)\text{H}$, $\text{C}(8)\text{H}$: Δ , $\circ$; NH_2 : $\square$)



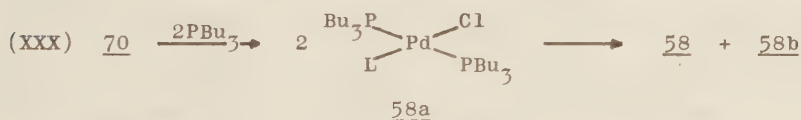
3.2.2.1 Reaktionen von $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)(\text{Adeninat})\text{Cl}]_2$

a) mit tertiären Phosphinen

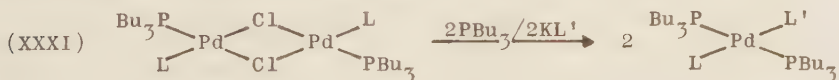
Die Chlor-Brücken in dem zweikernigen Komplex 70 werden durch Tributylphosphin gespalten unter Bildung von $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ und $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{PBu}_3)_2\text{Adeninat}_2]$ (Gl.XXIX):



Der Bildung von 58 muß eine Disproportionierungsreaktion (Gl.XXX) vorausgehen, da zunächst die Bildung von 58a zu erwarten ist.

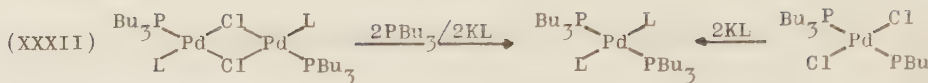


Die Disproportionierung XXX ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß die Darstellung eines gemischten Nucleinbasenkomplexes nach Gl.XXXI nicht erfolgreich war:



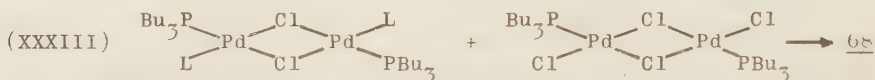
L = Adeninat, L' = Thyminat

Wird bei der Umsetzung XXXI für L=L' = Adeninat eingesetzt, so kann Verbindung 58 isoliert werden (Gl.XXXII). 58 wurde auch aus $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ durch Halogenaustausch mit Kaliumadeninat erhalten (Gl.XXII).



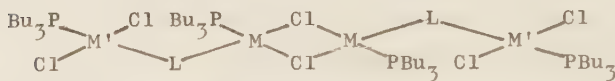
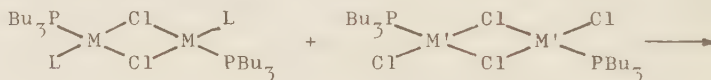
b) Reaktionen von $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)(\text{Adeninat})\text{Cl}]_2$ mit $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$ —

Bei der stöchiometrischen Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)(\text{Adeninat})\text{Cl}]_2$ mit $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$ erhält man bei Raumtemperatur in Chloroform einen Komplex, der nach Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektrum mit Verbindung 68 identisch ist (Gl.XXXIII).



L = Adeninat

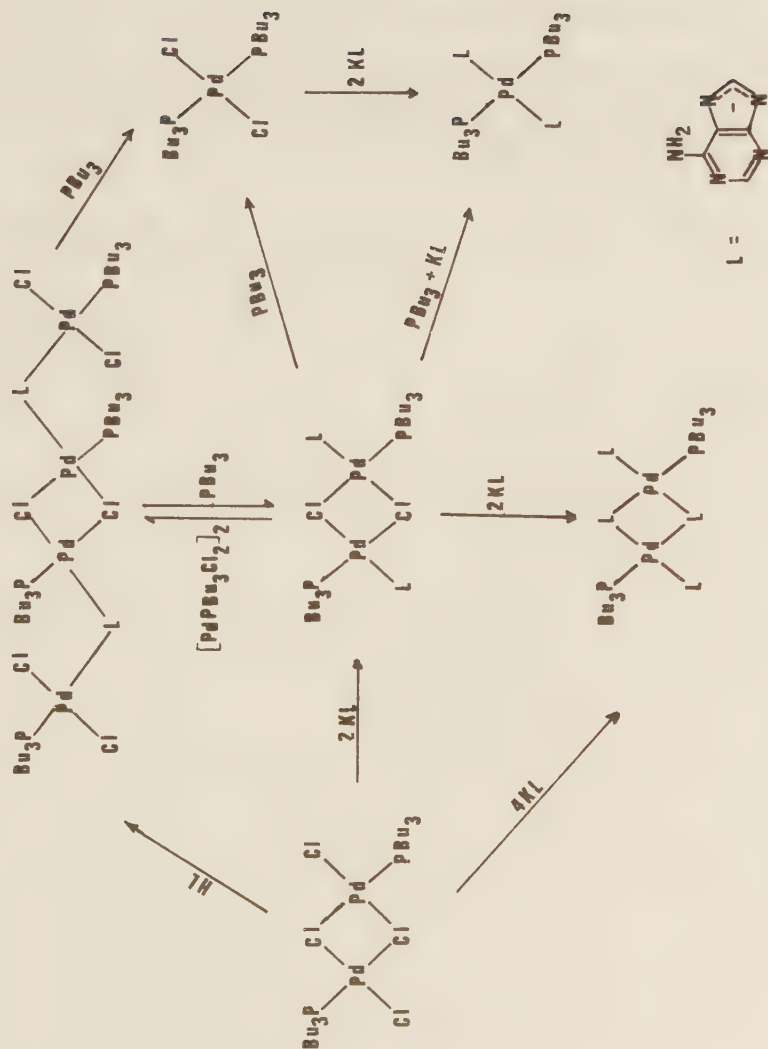
Nach Gl.XXXIII können heteronucleare Komplexe erhalten werden:



	M	M'	L
<u>78</u>	Pd	Pt	Adeninat
<u>79</u>	Pt	Pd	Adeninat

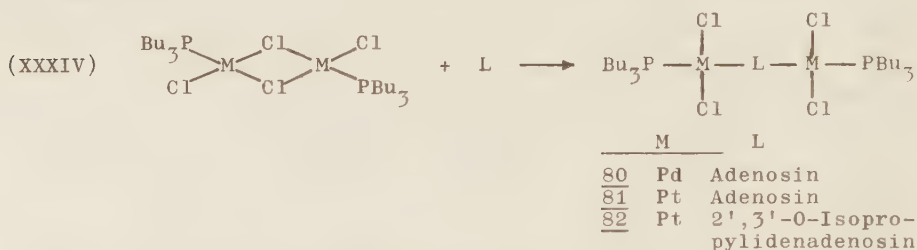
Die gemischten Metallkomplexe 78 und 79 wurden mit der Absicht dargestellt, durch den wechselseitigen Austausch der Palladium- und Platinatome NMR-spektroskopisch anhand der ^1H - ^{195}Pt - bzw. ^{13}C - ^{195}Pt -Kopplung eine Zuordnung der Koordinationsstellen im Pyrimidin- und Imidazolringsystem des Adeninatligenanden zu ermöglichen. Wegen des hohen Molekulargewichts dieser Verbindungen und der damit apparatetechnisch bedingten Schwierigkeiten konnten jedoch die Platinsatelliten nicht beobachtet werden.

Abb. 12 Übersicht über die Reaktionen von $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$ mit Adenin (HL) und Kaliumadeninat (KL)



3.2.3 Reaktionen von $[M(PBu_3)Cl_2]_2$ (M=Pd,Pt) mit Adenosin

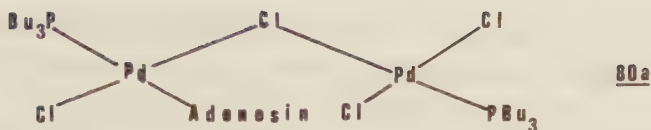
Aus der homogenen Reaktion von $[Pd(PBu_3)Cl_2]_2$ mit Adenosin in Äthylenglycolmonomethyläther läßt sich die durch Gesamtanalyse, Molmassebestimmung (Tab.34) charakterisierte Neutralverbindung [Adenosintetrachlorobis(tributylphosphin)dipalladium(II)] isolieren (Gl.XXXIV).



Nach dieser Methode kann ebenfalls der analoge Platin-Adenosin- (81) bzw. 2',3'-O-Isopropylidenadenosinkomplex 82 dargestellt werden.

Die verbrückten Strukturen 80-82 lassen erkennen, daß der Adenosinligand keine Neigung besitzt, einen Chelating unter Einbeziehung der exocyclischen NH_2 -Gruppe auszubilden, da in diesem Fall der salzartige Komplex $[Pd(PBu_3)(Adenosin)Cl]^2+[Pd(PBu_3)Cl_3]^{2-}$ entstehen sollte (vgl. dazu⁸⁹). Eine ähnlich verbrückte Struktur wurde vor kurzem aufgrund 1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen für die Verbindung aus Adenosin mit überschüssigem $[Pt(dien)Cl]^+$ postuliert⁹⁹).

Die Bildung des bisher nicht bekannten⁸⁸) monoverbrückten Strukturtyps in 80-82, kann dadurch erklärt werden, daß eine der beiden Halogenbrücken in $[Pd(PBu_3)Cl_2]_2$ gespalten wird und zunächst 80a entsteht.



Die anschließend günstige intramolekulare Brückenspaltung verhindert einen Angriff eines weiteren freien Adenosinmoleküls und damit die Bildung des monomeren $[\text{Pd}(\text{PBu}_3)(\text{Adenosin})\text{Cl}_2]$.

3.2.4 ^{31}P -Kernresonanzuntersuchungen

3.2.4.1 ^{31}P -chemische Verschiebungen

Für die ^{31}P -chemische Verschiebung sind im wesentlichen ein paramagnetischer und ein diamagnetischer Abschirmungsterm verantwortlich. Starke Änderungen werden in erster Näherung dem paramagnetischen Term zugeschrieben. Obwohl die Natur der ^{31}P -chemischen Verschiebung theoretisch behandelt wurde und eine große Anzahl verfügbarer Daten vorliegt, gibt es bisher noch keine quantitative Interpretation der experimentell beobachteten Verschiebungen⁹⁰⁾. Qualitativ scheint jedoch zu gelten, daß die koordinationschemischen Verschiebungen der Phosphinliganden in erster Linie durch die Geometrie des Komplexes sowie von Ligandeneffekten und nur wenig durch sterische Hinderung beeinflußt werden¹¹⁶⁾.

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen der mehrkernigen Palladium- und Platinverbindungen sind in Tab.12 zusammengestellt. Ein positiver Wert von δ bedeutet, daß das Resonanzsignal des Phosphinliganden nach höherer Feldstärke verschoben ist. Tributylphosphin besitzt eine chemische Verschiebung von 32.7 ppm¹¹⁷⁾, so daß die Phosphorkerne in allen Komplexen weniger abgeschirmt sind als im freien Liganden.

Tab. 12 ^{31}P -chemische Verschiebungen δ (in ppm; bezogen auf 85%ige H_3PO_4), Koordinationsverschiebungen KV (in ppm) und Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten $^1J_{\text{P-Pt}}$ (in Hz) der mehrkernigen Adenin- und Adenosinkomplexe

Verbindung	δ	KV	$^1J_{\text{P-Pt}}$	Solvens
$[\text{Pd}(\text{PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$	-38.4	-71.1		THF
<u>80</u>	-29.5	-62.2		THF
<u>68</u>	-25.9	-58.6		THF
<u>70</u>	-12.1	-44.8		THF/MeOH
$[\text{Pt}(\text{PBu}_3)\text{Cl}_2]_2$	- 1.6	-34.3	3861	THF
<u>81</u>	+ 6.1	-26.6	3468	THF
<u>82</u>	+ 6.5	-26.2	3454	MeOH
<u>69</u>	+ 7.5	-25.2		THF
<u>78</u>	-25.4 ^{a)}	-58.1		THF
	- 0.7 ^{b)}	-33.4		

a) $\delta(\text{P-Pd})$

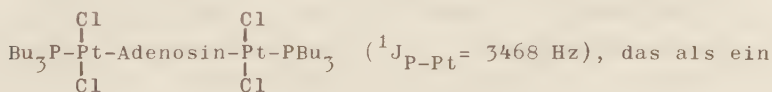
b) $\delta(\text{P-Pt})$

Die Koordinationsverschiebungen KV zeigen, daß die allgemeine Abstufung $\text{KV}_{\text{Pd}} < \text{KV}_{\text{Pt}}$ mit $\text{KV} = \delta(\text{M-PBu}_3) - \delta\text{PBu}_3$ gilt. Diese Beziehung wurde herangezogen, um die ^{31}P -Signale von (Pd-PBu_3) und (Pt-PBu_3) in 78 zu unterscheiden. Überraschend ist, daß das $^{31}\text{P}_{\text{Pd}}$ -Signal, das bei tieferem Feld als $^{31}\text{P}_{\text{Pt}}$ absorbiert, eine größere Halbwertsbreite als die Bande des an Platin gebundenen ^{31}P -Kerns besitzt.

3.2.4.2 $^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstanten

Das Isotop ^{195}Pt , das zu 34% natürlich vorkommt und den Kernspin $\frac{1}{2}$ besitzt, spaltet das ^{31}P -Signal in ein 'Triplet' im Intensitätsverhältnis von 1:4:1 auf. Die Größe der Aufspaltung wird im wesentlichen auf die Stärke und den kovalenten Charakter (s-Orbitalanteil) der Metall-Phosphor-Bindung zurückgeführt⁹⁰⁾.

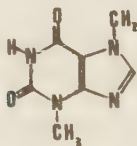
Große $^1J_{P-Pt}$ -Kopplungskonstanten werden vor allem in verbrückten Komplexen ($[Pt(PBu_3)Cl_2]_2$: $^1J_{P-Pt} = 3861$ Hz), in gemischten Phosphin-Amin-Komplexen ($trans-[Pt(PBu_3)(Amin)Cl_2]$: $^1J_{P-Pt} = 3360$ Hz; Amin=Pyridin)¹¹⁸⁾ und cis-Phosphinkomplexen ($cis-[Pt(PBu_3)_2Cl_2]$: $^1J_{P-Pt} = 3508$ Hz)¹¹⁸⁾ gefunden, was auf einen hohen kovalenten Anteil der Platin-Phosphor-Bindung in diesen Verbindungen schließen läßt¹¹⁸⁾.



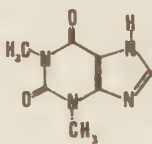
trans-Phosphin-Amin-Komplex aufgefaßt werden kann, zeigt wie andere gemischte Phosphin-Amin-Verbindungen eine Kopplungskonstante, die beträchtlich größer ist als in $trans-[Pt(PBu_3)_2Cl_2]$ ($^1J_{P-Pt} = 2380$ Hz)¹¹⁸⁾.

4 Eine quecksilberorganische Verbindung mit 1,3,7,9-Tetramethylxanthiniumperchlorat

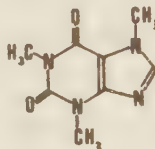
Nach Arbeiten von I. Bayer et al. ²⁹⁾ setzen sich Theobromin und Theophyllin, nicht aber Coffein mit Quecksilberacetat um. Dieses unterschiedliche Koordinationsverhalten des trimethylierten Xanthins ist auf die Blockierung des 'pyrrolartigen' Stickstoffatoms durch die zusätzliche Methylgruppe zurückzuführen.



Theobromin

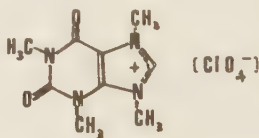


Theophyllin



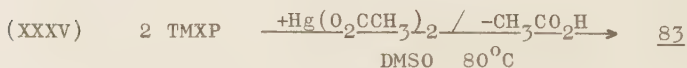
Coffein

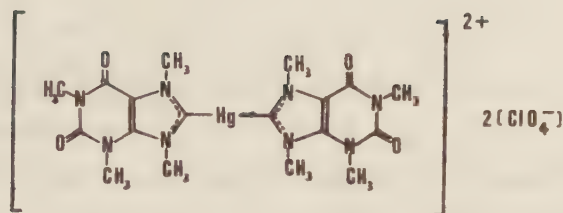
Demgegenüber zeigt das permethylierte 1,3,7,9-Tetramethylxanthin wieder eine große Affinität zu $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$.



1,3,7,9-Tetramethylxanthiniumperchlorat (TMXP)

Dieses Ergebnis überrascht jedoch nicht, da wegen der positiven Ladung am Imidazolring die Acidität des C(8) H-Protons erhöht wird und daher eine Mercurierung am C(8)-Atom (Gl. XXXV) erfolgt:





83

Die Reaktion XXXV läßt sich am Verschwinden des C(8) H-Signals bei 555 Hz, der Tieffeldverschiebung des $^{13}\text{C}(8)$ -Atoms von 139.6 ppm nach 179.2 ppm und dem Verschwinden der $\nu\text{C}(8)\text{H}$ -Valenzschwingung bei 3095 cm^{-1} NMR- und IR-spektroskopisch verfolgen (Tab.13).

Tab.13 ^{13}C -chemische und ^1H -chemische Verschiebungen δ von TMXP und 83 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (bezogen auf TMS)

^{13}C	$\delta\ ^{13}\text{C}$ (ppm)		^1H	$\delta\ ^1\text{H}$ (Hz)	
	TMXP	<u>83</u>		TMXP	<u>83</u>
C(2)	153.4	153.3	C(8)-H	555	-
C(4)	139.6	140.8	N(1)-CH ₃	192	196
C(5)	108.0	109.5	N(3)-CH ₃	221	228
C(6)	150.3	150.5	N(7/9)-CH ₃	240	254
C(8)	139.6	179.2		246	254
N(1/3)-CH ₃	28.4	28.1			
	31.6	31.8			
N(7/9)-CH ₃	35.6	37.7			
	36.8	39.0			

Die Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -Signale erfolgte wie beim $[\text{CoffeinH}^+]^{121)}$ und Coffein $^{122)}$; aufgrund der größeren Koordinationsverschiebungen der N(7/9)-CH₃-Resonanzen lassen sich hier die N(1/3)- und N(7/9)-CH₃-Gruppen zuordnen.

Weitere Versuche, C(8)-metalliierte Xanthinderivate aus TMXP und $[\text{HCr}(\text{CO})_5]^-$ (vgl. Öfele¹²³) oder durch oxidative Addition von 8-Bromcoffein an $[\text{IrClCO}(\text{Ph}_3)_2]$ (vgl. Stone¹²⁴) darzustellen, waren nicht erfolgreich; dagegen konnte ein Ruthenium-Coffein-Komplex mit carbenoider C(8)-Ru-Bindung vor kurzem durch Röntgenstrukturanalyse¹²⁵ gesichert werden. Eine weitere quecksilberorganische Nukleotid-Verbindung ist mit Uridin-5'-Phosphat bekannt^{126,127}).

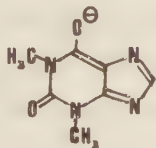
Verbindung 83 kann als Metall-Organyl- oder als Metall-Carben-Komplex aufgefaßt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsverhältnisse am koordinierten Kohlenstoff in einem Organyl- oder Carben-Komplex (Organyl-Komplex: $\text{C}^{\delta-}$, Carben-Komplex: $\text{C}^{\delta+}$) sollte eine Unterscheidung beider Bindungsmöglichkeiten möglich sein. Die ^{13}C -chemische Verschiebung des C(8)-Signals in 83 fällt in den Bereich der vergleichbaren 1,3-Diorganoimidazolin-2-yliden-Verbindungen $[\text{Pt}(\text{PR}_2)(\text{L})\text{Cl}_2]$ ($\delta\text{C}=180$ ppm)¹²⁸ und weist so auf einen Carben-Komplex hin. Andererseits wird entgegen den Vorstellungen für carbanionoider Verbindungen anstatt der erwarteten Hochfeldverschiebung eine Tieffeldverschiebung des C α -Atoms beobachtet (z.B. PhLi : $\delta\text{C}=171,7$ ppm; PhMgBr : $\delta\text{C}=164,3$ ppm; Ph_2Hg : $\delta\text{C}=170,5$ ppm)¹²⁸). So kann die tiefe Lage des C(8)-Signals ebenfalls diagnostisch für einen Organyl-Komplex sein und es ist deshalb nicht möglich, die Natur der Metall-Kohlenstoff-Bindung für 83 aus den Koordinationsverschiebungen vorherzusagen.

B Diskussion der Koordinationszentren in komplexgebundenen Nucleinbasen und Nucleosiden

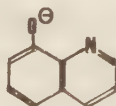
1 Allgemeine Bemerkungen

Die Nucleinbasen und Nucleoside zählen als heterocyclische Stickstoffbasen zu den ambidenten Ligandensystemen mit mehreren potentiellen exocyclischen und endocyclischen Donoratomen, die durch ein konjugiertes Elektronensystem miteinander verknüpft sind und durch Prototropie und Deprotonierung während der Komplexierung beeinflusst werden können.

Eine Voraussage, welches Donoratom an das Metall koordiniert ist, ist im allgemeinen nicht zu treffen. Wie das Beispiel von Theophyllin zeigt, können Analogieschlüsse nicht immer auf das Koordinationsverhalten substituerter Purine angewandt werden. Obwohl im Theophyllinat-Anion formal das Strukturelement des deprotonierten Chelatbildners 8-Hydroxychinolins enthalten ist,



Theophyllinat-Anion



8-Hydroxychinolat-Anion

tritt in den Komplexverbindungen [(N-Salicyliden-N'-methyläthylen-diamin)(theophyllinato)kupfer(II)monohydrat]¹²⁹⁾ und cis (bzw. trans-) -[(Theophyllinato)chlorobis(äthyldiamin)cobalt(III)perchlorat (bzw. chlorid-dihydrat)]¹³⁰⁾ Theophyllin nur als einzähniger Ligand auf; die Koordination erfolgt an N(7).

1.1 Die 'harten' und 'weichen' Zentren der Nucleosidliganden

Eine qualitative Bestimmung der Koordinationszentren in den komplexgebundenen Nucleosidliganden wurde von Glassman et al.¹⁶⁾ durchgeführt. Nach störungstheoretischen Berechnungen reagieren 'weiche' Metallionen mit N(7) von Adenosin und Inosin und mit N(3) von Guanosin und Xanthosin, während 'harte' Metallionen an N(1) von Adenosin, Guanosin und Inosin und N(3) von Xanthosin gebunden werden; für die 6-Oxonucleoside Guanosin, Inosin und Xanthin wird eine Chelatstruktur $\overline{\text{O}-\text{C}(6)-\text{C}(5)-\text{N}(7)-\text{M}}$ (M= weiches Metallion) nicht ausgeschlossen. Keine experimentelle Übereinstimmung kann mit diesen Überlegungen jedoch für Guanosin gefunden werden, das in dem Kation[Äthylendiamin-bis(guanosin)platin(II)]¹¹⁰⁾ einzähnig über N(7) an das weiche Zentralatom gebunden ist.

1.2 Spektroskopische Zuordnung der Metall-Ligand-Bindung

Eine Reihe von Arbeitskreisen befaßt sich gegenwärtig mit der IR-^{25,26,131-136)}, Ra-^{36,38,137-141)}, UV-^{34,42,104)}, ESR-^{142,143)}, Mössbauer-¹⁴⁴⁾, massen-^{vgl.2)}, ¹H-NMR-^{37,39,95-98,100,101,107,145-156)}, ¹³C-NMR-^{111,153,157-159,188)} und ¹⁵N-NMR¹⁶⁰⁾ spektroskopischen Charakterisierung der Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexverbindungen. Die spektroskopischen Daten lassen sich jedoch häufig nicht eindeutig interpretieren und lassen mehrere Koordinationsmöglichkeiten zu. Im folgenden werden hierfür einige Beispiele beschrieben.

1.2.1 UV-spektroskopische Untersuchungen

Simpson⁴²⁾ und Rosenberg³⁴⁾ untersuchten die UV-Differenzspektren der freien und komplexgebundenen Nucleosidliganden. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß verschiedene metallierte Isomere sehr ähnliche Spektren besitzen¹³⁹⁾. Die Koordinatszuordnung erfolgt unter der Annahme, daß Protonen und Metallionen am selben nucleophilen Zentrum angreifen werden. Während dieses Konzept für harte Metallionen berechtigt erscheint, sind für Übergangsmetalle Ausnahmen zu erwarten. So konnte die für Adenosin UV-spektroskopisch zu erwartende Metall-N(1)-Bindung für [Tetraquo(9-methyladenin)kupfer(II)sulfatmonohydrat]¹⁶¹⁾ (bei gleichen pH-Bedingungen) nicht bestätigt werden.

1.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Koordinationschemische Informationen können aus NMR-Spektren mit Hilfe von Shiftreagenzien¹⁵³⁾, der paramagnetischen Linienverbreiterung^{156-159 u.dort zit.Lit.)}, von Relaxationszeiten^{154, 155)}, der Metall-Protonen-Kopplung^{96,99-101)}, der Metall-Protonen-Kopplung^{96,99-101} und von Koordinationsverschiebungen^{98,100, 150,151)} erhalten werden.

Die metallinduzierte Linienverbreiterung, die nur bei einem Konzentrationsverhältnis $[\text{Ligand}] > [\text{Metall}]$ zu beobachten ist, wird durch die skalare Kopplung eines gebundenen paramagnetischen Metallions oder durch die dipolare Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Zentrum und dem betreffenden Kern verursacht. Die dipolare Kopplung ist nur vom Abstand $\frac{1}{r^6}$ abhängig und erfordert keine direkte Metall-Ligand-Bindung¹⁶¹⁾.

Wenn die skalare und dipolare Kopplung auf ein Kernresonanzsignal gleichzeitig einwirken, kann die Koordination an einem

bestimmten Donoratom vorgetauscht werden. So wird bei der Komplexbildung von Adenosin mit [Chlor(N-methyl-N'-salicylidenäthylendiamin)kupfer(II)] das H(2)-Signal stark, dagegen H(8) nur wenig verbreitert. Die aus diesem Ergebnis abgeleitete Annahme, daß Cu^{2+} nur über das Stickstoffatom N(1) koordiniert, wird durch die Messung der longitudinalen Relaxationszeiten T_{1P-1} in Frage gestellt; den T_{1P-1} -Daten zufolge liegt nicht nur eine N(1)- sondern auch eine N(7)-Koordination vor¹⁵⁵⁾.

Die Komplexbildung der Nucleinbasen und Nucleoside mit Metallionen führt mit wenigen Ausnahmen⁹⁸⁾ zu einer Tieffeldverschiebung der aromatischen Ringprotonen^{39,95-97,99-101,107,140,145-147,151)}, deren geringere magnetische Abschirmung dem elektrostatischen Feld des Metallions¹⁵¹⁾ und einer π -Elektronenverteilung im koordinierten Liganden^{39,95,146)} zugeschrieben wird.

Die für ein Protonensignal resultierende Koordinationsverschiebung ist vom Metall-Protonen-Abstand abhängig und kann zur Bestimmung der Koordinationszentren in den Purin- und Pyrimidinbasen herangezogen werden^{37,95,98)}. Welche Schwierigkeiten bei diesem Verfahren jedoch auftreten können, zeigt Tabelle 14, in der die unterschiedlichen Interpretationsmöglichkeiten verschiedener Autoren zusammengestellt sind.

Tab.14 NMR-spektroskopische (Lösungen in DMSO) Zuordnung der Koordinationsstellen in den Nucleosiden Adenosin und Guanosin 'in Abhängigkeit vom Autor'

	CaCl ₂	MgCl ₂	HgCl ₂	ZnCl ₂	Lit.
Adenosin	a)	a)			148
Adenosin	N(7)	N(7)	C(6)-NH ₂	C(6)-NH ₂	151
Adenosin			N(1)		37
Adenosin				N(7)+C(6)-NH ₂	39
Guanosin	Pyrimidinring	a)			148
Guanosin	N(1)+C(2)-NH ₂	N(1)+C(2)-NH ₂	b)	b)	151
Guanosin				N(7)+C(6)=O	39

a) keine Komplexbildung

b) Metallion über dem Zentrum der Basenebene

1.2.3 IR-spektroskopische Untersuchungen

Durch Vergleich des freien und komplexgebundenen Liganden können aus der Verschiebung der charakteristischen Absorptionsbande zu höheren oder tieferen Wellenzahlen und unter Verwendung der bereits für die Koordination von amin-, oxo- und thiosubstituierte Heterocyclen bekannten IR-Daten Rückschlüsse auf das Koordinationszentrum der Nucleinbasen erhalten werden. Die geringe Symmetrie der DNS-Bestandteile führt jedoch zu bandenreichen Spektren, deren eindeutige Zuordnung oft nur teilweise gelingt. Wie schwierig die Interpretation der IR-Spektren ist, zeigt ein IR-spektroskopischer und röntgenographischer Vergleich von [Ni(Inosinmonophosphat)(H₂O)₅·2H₂O)]. Während Ogawa und Sakaguchi¹³¹⁾ IR-spektroskopisch keine Aussage über eine direkte Metall-Hypoxanthin-Wechselwirkung treffen konnten und eine direkte Phosphatkoordination annahmen, wurde von Clark und Orbell¹⁶²⁾ eine direkte N(7)-Ni-, aber keine direkte Ni-Phosphat-Bindung röntgenographisch gefunden.

1.2.4 Ra-spektroskopische Untersuchungen

Die Laser-Raman-Differenzspektren wurden von Tobias^{38,137-141)} für verschiedene Nucleoside und Nucleotide eingehend untersucht, um die Störungen der Resonanzlinien durch Quecksilber- und Platinkationen zu registrieren. Die gesammelten Daten liefern wertvolle Informationen, um den Angriff der Metallionen auf DNS aufzuzeigen, vor allem die Aussage, welche Base an das Metall gebunden wird. Die Bestimmung der bevorzugten Metall-Ligand-Bindung stößt jedoch auf ähnliche Schwierigkeiten, wie sie für die Interpretation der IR-Spektren bestehen.

1.3 Chemische Zuordnung der Metall-Ligand-Bindung

Eine chemische Bestimmung der Metall-Ligand-Bindung wurde für Purin- und Pyrimidinbasenkomplexe von Klimek und Parnas¹²⁾ vorgeschlagen und von Weiss und Venner^{31,43)} als Abwandlungsprinzip bezeichnet. Unter der chemischen Abwandlung eines Liganden versteht man die selektive Blockierung eines der potentiellen Donoratome durch Alkylgruppen, so daß die resultierenden Komplexierungsunterschiede der isomeren Alkylierungsprodukte Aufschluß über die möglichen Koordinationszentren geben.

Eine weitere Möglichkeit der chemischen Strukturaufklärung besteht in der variablen Veränderung der inneren Koordinationssphäre des Zentralatoms. In dieser Arbeit werden ternäre und quarternäre Komplexe, die neben DNS-Bestandteilen auch Carbonylgruppen und ein- und zweizählige Phosphinliganden enthalten, dargestellt, um aus dem Komplextyp die Zähligkeit der heterocyclischen Stickstoffbasen zu ermitteln.

2 Purinkomplexe

Purin, das in der isomeren N(7)H-Form kristallisiert¹⁶³⁾ und in Lösung vermutlich als ein N(7)H, N(9)H-Tautomerenpaar vorliegt¹⁶⁴⁾, verfügt in seiner neutralen Form über drei Elektromendonatoratome, die eine Donor-Akzeptor-Bindung mit elektrophilen Agentien eingehen können.

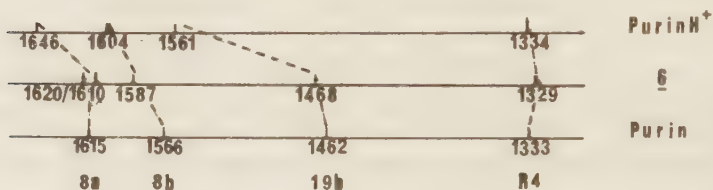


Nakajima und Pullman⁶⁴⁾ konnten zeigen, daß die Basizität der Ringstickstoffatome nicht nur von der Elektronendichte dieser Heteroatome, sondern auch von dem Wert des Coulombintegrals zwischen dem freien Elektronenpaar und dem π -Elektronensystem des Purinringes abhängig ist. Die von diesen Autoren quantenmechanisch ermittelte Basizitätsfolge $N(1) > N(3) > N(7)$ sollte daher die relative Donorbereitschaft dieser Stickstoffatome widerspiegeln.

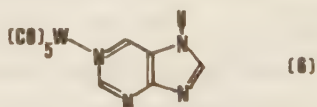
Novak et al.¹⁶⁵⁾ haben die Protonierung von Purin IR-spektroskopisch verfolgt. In dem Spektrum des monoprotonierten Purins werden die dem Pyrimidinring zugeordneten Ringschwingungen 8a, 8b und 19b nach höheren Wellenzahlen verschoben, während die Imidazolbande (R4) nur unwesentlich ihre Lage ändert. Da sich Pyrimidinhydrochlorid ähnlich verhält, kann man auf eine Protonierung am Pyrimidinring schließen. Obwohl IR-spektroskopisch nicht zwischen einer N(1)- oder N(3)-Protonierung unterschieden werden kann, deuten NMR-spektroskopische Untersuchungen auf die Bildung eines N(1)-Purinkations hin¹⁶³⁾.

Tobias¹⁴⁰⁾ untersuchte den Einfluß der Protonierung und Metallierung auf die Ringschwingungen und fand für die protonierten Spezies eine etwas größere kurzwellige Verschiebung dieser Banden als für Komplex-gebundene Nucleoside. Ein ähnlicher Effekt wird in der Reihe Purin > [Purin W(CO)₅] (6) > PurinH⁺ beobachtet (Abb.13).

Abb.13 IR-spektroskopischer Vergleich der Purinringschwingungen für die Verbindungen 6, Purin und PurinH⁺ (cm⁻¹, in KBr)



Die gleichsinnige Verschiebung der 'Pyrimidinbanden' 8a, 8b und 9b in Verbindung 6 und PurinH⁺ ist möglicherweise indikativ für eine Koordination von Wolfram an N(1):



Für 6 kann die tautomere N(9)H-Form nicht ausgeschlossen werden; die tiefe Lage der νNH-Valenzschwingung im Bereich von 3000 - 2500 cm⁻¹ wird durch starke Wasserstoffbrücken im Festzustand verursacht.

Purin(pK_a 8.9) läßt sich im alkalischen Medium deprotonieren und bildet die Komplexe [W(CO)₅Purinat]⁻ (9) und [MPurinatCO(PPh₃)₂] (M= Ir (30), Rh (42)). Aus den IR-Spektren kann das Koordinationszentrum des komplexgebundenen Purinat-anions nicht ermittelt werden. Im Vergleich zu Natriumpurinat

sind die Ringschwingungen mit Ausnahme von 19b langwellig verschoben (Tab.15). Die Beziehung zwischen $\Delta\sigma$ und pk_a für 2 (S.15) einerseits und die hohe Lage der $\nu(\text{M})\text{CO}$ -Valenzschwingung in 30 und 42 andererseits lassen jedoch vermuten, daß eine Koordination des Metalls über den Imidazolring vorliegt.

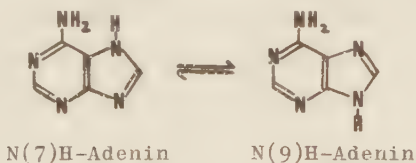
Tab.15 IR-Banden (cm^{-1}) einiger 'in plane' Ringschwingungen des koordinierten Purinatanions (in KBr)

	8a ^{a)}	8b	19b	R5	19a	R4
Natriumpurinat	1597	1555	1454	1323	1394	1295
30	1587	1550	1458	1318	1389	1291
42	1587	1542	1458	1318	1389	1290

a) Lit. 166)

3 Aminopurin-Komplexe

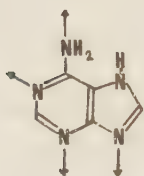
Adenin(6-Aminopurin), das in wässriger Lösung in den tautomeren Formen



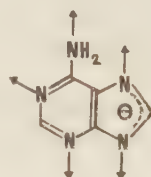
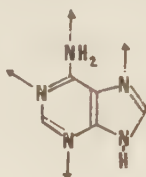
vorliegt¹⁶⁷⁾, besitzt vier potentielle Donoratome, die eine Donor-Akzeptor-Bindung mit Metallionen eingehen können. Auch eine Chelat- oder Brückenbildung ist nicht von vorneherein auszuschließen (Abb.14). Durch Deprotonieren wird die Zahl der Koordinationsmöglichkeiten weiter erhöht. Um die Koordinationsstellen der Adenin-, Adeninat- und Adenosinkomplexe versuchsweise zu bestimmen, wurde die Komplexbildung IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Abb.14 Mögliche Bindungsstellen für Metallanionen an Adenin

Adenin als einzähniger Ligand

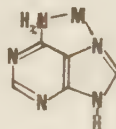
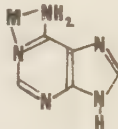
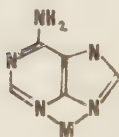


Neutrales Adenin



Adeninat

als möglicher Chelatbildner



als Brücke

über N(1) und N(3)

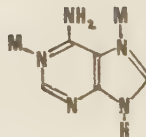
oder N(1) und N(7)

oder N(1) und N(9)

oder N(3) und N(7)

oder N(3) und N(9)

z.B.



3.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

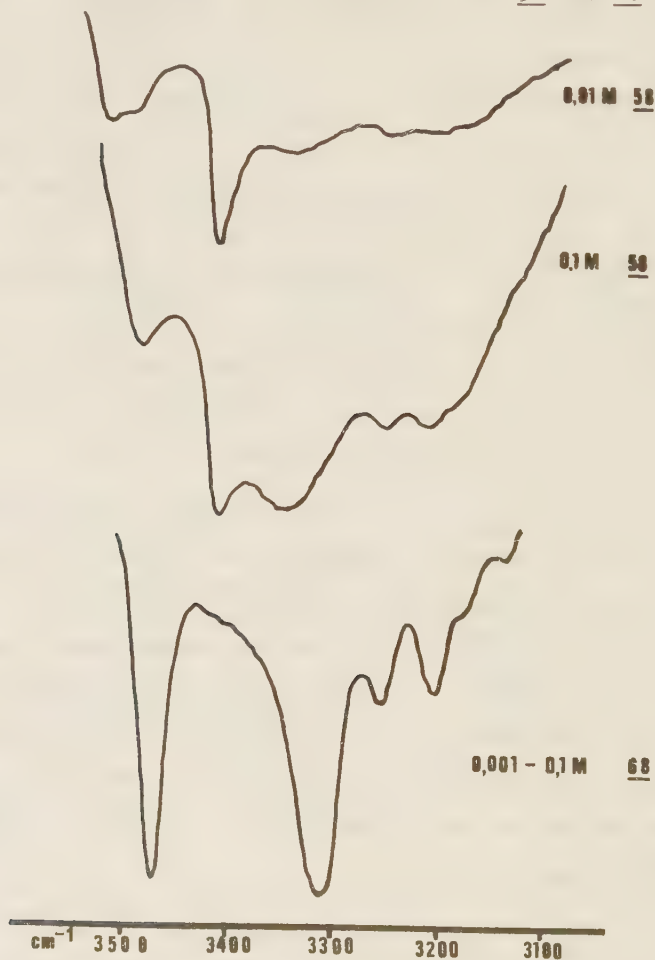
Im IR-Spektrum einer verdünnten Chloroformlösung von 9-Äthyladenin werden die symmetrische und antisymmetrische νNH_2 -Valenzschwingungen bei 3416 und 3527 cm^{-1} beobachtet¹⁶⁹). Diese im Vergleich zu Cyclohexylamin ($\nu_a = 3381 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s = 3316 \text{ cm}^{-1}$; sp^3 -Hybridisierung mit 25% s-Anteil des (NH)Hybridorbitals)¹⁷⁰) hohen νNH_2 -Frequenzen lassen sich durch Einbeziehung des freien Elektronenpaares der Aminogruppe in das π -System des elektronenarmen Purinrings erklären. Wie Mason¹⁷⁰) zeigen konnte, nehmen bei aromatischen Aminen die νNH_2 -Frequenzen mit abnehmender π -Elektronendichte der Aminogruppe zu. Da mit zunehmender Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares die Elektronendichte des exocyclischen N-Atoms ab- und der 's-Anteil' der NH-Bindung zunimmt (bei sp^2 -Hybridisierung des NH-Hybridorbitals 33 $\frac{1}{3}$ % s-Anteil') wird wegen der Verkürzung der NH-Bindung die νNH_2 -Frequenz nach höheren Wellenzahlen verschoben^{171,172}).

Die bei der Koordination eines Elektronenpaarakzeptormoleküls an die NH_2 -Gruppe eines aromatischen Amins notwendige Änderung der Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 führt allgemein wegen einer Schwächung der NH_2 -Bindungen zu einer Frequenzerniedrigung der νNH_2 -Valenzschwingungen¹⁷²), die zur Ermittlung der Metall-Amin-Wechselwirkung herangezogen werden kann. Da jedoch die νNH_2 -Schwingungen durch Wasserstoffbrücken nach tieferen Wellenzahlen verschoben werden, müssen die Messungen in verdünnten Lösungen durchgeführt werden.

Der νNH_2 -Bereich einer 0,01 molaren Chloroformlösung der Adeninatverbindung 58 ist in Abb. 15 dargestellt. Da gegenüber

9-Äthylenadenin keine wesentliche Verschiebung der symmetrischen und antisymmetrischen ν_{NH_2} -Valenzschwingungen in verdünnter Lösung erfolgt (Abb.15; Tab.16), kann eine Koordination über die

Abb. 15 ν_{NH_2} -Banden (in cm^{-1}) der Chloroformlösungen verschiedener Konzentrationen von 58 und 68



Aminogruppe ausgeschlossen werden. Die mit zunehmender Konzentration von 58 auftretenden Banden bei tieferen Wellenzahlen können

in Analogie zu 9-Äthyladenin auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden. Für 24 konnte unabhängig davon eine konzentrationsabhängige Assoziation durch osmometrische Molmassebestimmung in CHCl_3 nachgewiesen werden (Tab. 34).

Im Gegensatz zu $[\text{Pd}(\text{PBU}_3)_2(\text{Adeninat})_2]$ (58) wird für die νNH_2 -Streckschwingungen der vierkernigen Verb. 68 keine Konzentrationsabhängigkeit im Bereich 0,001 - 0,1 molarer Chloroformlösungen beobachtet (Abb. 15). Da die für die symmetrische und antisymmetrische νNH_2 -Schwingungen zu erwartende Beziehung¹⁷²⁾ $\nu_s = 0,975 \nu_a$ in 68 nicht erfüllt ist, kann eine unsymmetrische Umgebung der Aminogruppe angenommen werden. Die niederfrequente Schwingung der beiden νNH_2 -Schwingungen bei 3308 cm^{-1} weist wegen der Konzentrationsunabhängigkeit auf eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung hin, während die höherfrequente Absorptionsbande bei 3470 cm^{-1} der nicht an einer H-Brücke beteiligten νNH_2 -Schwingung entspricht (vgl. dazu¹⁶⁹⁾). Die hohe Lage dieser Bande schließt auch in 68 eine Metall-Amin-Bindung aus.

Starke Wasserstoffbrücken erniedrigen die νNH_2 -Frequenzen und erhöhen die δNH_2 -Deformationsschwingungen (vgl.¹⁷³⁾). Dieser Zusammenhang wird aus dem Spektrum von 9-Äthyladenin in verdünnter Lösung (keine H-Brücken) und in KBr (starke H-Brücken) ersichtlich¹⁶⁹⁾:

Solvens	$\nu\text{NH}_2 [\text{cm}^{-1}]$	$\delta\text{NH}_2 [\text{cm}^{-1}]$
CHCl_3	3527, 3416	1629
KBr	< 3350*	1675

* Für eine genauere Untersuchung der νNH_3 -Frequenzen siehe²¹⁷⁾.

In den KBr-Spektren von $[M(CO)_5\text{Adenin}]$ [$M = Cr(\underline{3})$, $W(\underline{4})$], $[Mn(CO)_3(Adenin)_2Br]$ (14) und $[(h^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2\text{Adenin}]$ (19) werden die νNH_2 -Schwingungen bei größeren, die δNH_2 -Schwingungen bei kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Adenin gefunden. Die kurzwellige Verschiebung der νNH_2 -Schwingungen schließt auch für das neutral gebundene Adenin eine Metall- $C(6)NH_2$ -Bindung aus; die gleichzeitige langwellige Verschiebung der δNH_2 -Beugeschwingung deutet eine Schwächung der NH_2 -Wasserstoffbrücken an. Ein ähnlicher Effekt wird in den KBr-Spektren der Adenosinkomplexe $[W(CO)_5\text{Adenosin}]$ (1), $[(h^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2\text{Adenosin}]$ (20) und $[M_2(PBu_3)_2Cl_4\text{Adenosin}]$ [$M = Pd(\underline{80})$, $Pt(\underline{81})$] beobachtet (Tab.17).

Die Verschiebungsrichtung der δNH_2 -Deformationsschwingungen bei der Komplexbildung ist weniger eindeutig als im Fall der νNH_2 -Streckschwingungen zu interpretieren. So wird die bathochrome Verschiebung der δNH_2 -Schwingung als ein Beweis für¹³⁴⁾ und gegen¹⁷⁴⁾ eine direkte Bindung der Aminogruppe an das Metall angesehen. Da die vermutlich mit den Ringschwingungen gekoppelte δNH_2 -Schwingung¹⁶⁹⁾ von der Ladung des Purinringes (AdeninH^+ : 1700 cm^{-1} ; Adenin: 1670 cm^{-1} ; Adeninat $^\ominus$: 1637 cm^{-1})¹¹⁵⁾ und von der Stärke der Wasserstoffbrückenbildung abhängig ist, sollte ihre Verschiebungsrichtung nur im Zusammenhang mit den νNH_2 -Schwingungen diskutiert werden.

Die Absorptionsbanden im Bereich von $3000-2500\text{ cm}^{-1}$ werden der wasserstoffverbrückten $N(9)H$ - (bzw. $N(7)H$)-Bindung in Adenin^{115,176,217)} und in den Komplexen 3, 4, 14 und 19 zugeordnet.

Das bandenreiche Fingerprintgebiet von Adenin^{115,176,177)}, Adeninat¹⁷⁶⁾ und Adenosin^{115,178,179)} ist schwer zu interpretie-

ren, und es läßt sich aus der Verschiebungsrichtung der Ringschwingungen nicht mit Sicherheit entscheiden, welcher Ringstickstoff metalliert wird.

Tab. 16 νNH_2 - und δNH_2 -Banden (cm^{-1}) von komplexgebundenem Adeninat in CHCl_3

Verb.	$< 0,01 \text{ M}$	νNH_2	$\geq 0,01 \text{ M}$	δNH_2
9-Äthyladenin ¹⁶⁹⁾	3527,3416	3485,3312,3250,3200		1629
<u>24</u>	3520,3410	3490,3410,3347		1622
<u>58</u>	3518,3410	3483,3410,3345,3250,3205		1620
<u>68</u> ^{a)}		3470,3308,3248,3210		1635
<u>70</u> ^{b)}	3523,3476,3412,3327,	3257,3210		1630

a) 0.001-0.1 M

b) Überlagerung von freien und H-verbrückten νNH_2 -Valenzschwingungen in diesen Konzentrationsbereichen

Tab. 17 νNH_2 - und δNH_2 -Banden (cm^{-1}) von komplexgebundenem Adenin und Adenosin in KBr

		$\nu_a\text{NH}_2$	$\nu_s\text{NH}_2$		δNH_2
Adenin		3295st	3115sst		1670st
<u>3</u>	3440 s	3350st	3150st		1653st
<u>4</u>	3450 m	3330st	3180st	3140 s	1648st
<u>14</u>	3450 s	3320st	3180st	3130sh	1652st
<u>19</u>	3442st	3300st	3150st		1635st
Adenosin		3330st	3160st		1665st
<u>1</u>		3420st	3340st		1640st
<u>20</u>		3420st	3330st		1635st
<u>80</u>		3385bst			1640st
<u>81</u>		3390bst			1645st

3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen

3.2.1 ^1H -NMR-Spektren

Das ^1H -NMR-Spektrum von Adenin zeigt in [D_6]DMSO zwei Singulets für die C(2)H- und C(8)H-Protonen bei 491 und 496 Hz und ein breites NH_2 -Signal bei 432 Hz; das Resonanzsignal des aciden $=\text{NH}$ -Protons, das bei etwa 650 Hz erwartet wird, ist wegen seiner großen Halbwertsbreite nicht zu beobachten¹⁵⁰). Die Zuordnung der aromatischen Protonen ist in neutralen Lösungen widersprüchlich^{145,180-182}), doch konnte durch partielle Deuterierung des C(8)H-Protons beim Übergang vom sauren zum basischen Medium ein Überkreuzen der C(2)- und C(8)-Resonanzlagen bewiesen werden¹⁸¹). Die chemischen Verschiebungen der Aminopurin-Komplexe sind in Tabelle 18 zusammengestellt. In [$\text{W}(\text{CO})_5\text{Adenin}$] (4) werden die beiden aromatischen C(2)H- und C(8)H-Protonen nach tieferem Feld verschoben und gegenüber freiem Adenin stärker separiert. In den monomeren Adeninatkomplexen 8, 51, 55, 58 und dem dimeren Komplex 70 wird für das bei tieferem Feld absorbierende Signal die relative Abschirmung Adenin < Komplex < K-Adeninat und für das Hochfeldsignal die Abschirmung Adenin < Komplex ~ K-Adeninat beobachtet. In den adeninatverbrückten Komplexen 68 und 79 sind die beiden aromatischen Protonen gegenüber K-Adeninat tieffeldverschoben, während im Vergleich zu neutralem Adenin eines der beiden Protonen bei höherem und das andere bei tieferem Feld absorbiert. Die aromatischen Resonanzsignale von Adenosin erfahren bei der Komplexbildung in 80 und 82 ebenfalls eine Tieffeldverschiebung.

Die chemischen Verschiebungen δ (in Hz) der NH_2 -Protonen folgen der allgemeinen Abstufung $\delta \text{NH}_2(\text{frei}) < \delta \text{NH}_2(\text{geb.})$ und

δNH_2 (monokoordiniertes Adenin) $>$ δNH_2 (monokoordiniertes Adeninat)

Tab. 18 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen δ (in Hz) der Aminopurin-komplexe in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ mit TMS als internen Standard

Verbindung	C(2)H ^{a)}	KV ₂ ^{b)}	C(8)H ^{a)}	KV ₈ ^{c)}	NH ₂	C(1')H
Adenin	496		491		432	
<u>4</u>	532	+36	509	+18	448	
K-Adeninat	470		451		-	
<u>8</u>	490	- 6	452	-39	400	
<u>51</u>	483	-13	444	-47	386	
<u>55</u>	480	-16	441	-50	385	
<u>58</u>	491	- 5	459	-32	399	
<u>70</u>	494	- 2	455	-36	416	
<u>68</u>	509	+13	478	-13	462	
<u>79</u> ^{c)}	502	+ 6	467	-24	434	
<u>71</u>	512,493		484,456		446,402	
Adenosin	498		505		443	359 ^{d)}
<u>80</u>	502	+ 4	523	+18	462	360 ^{e)}
Isopropyl- idenadenosin	495		505		445	374 ^{d)}
<u>82</u>	506	+11	528	+23	496	366 ^{e)}

a) Mit Ausnahme von K-Adeninat¹⁸¹⁾ und Adenosin⁹⁹⁾ ist die Zuordnung experimentell nicht gesichert; b) KV = $H_{\text{Komplex}} - H_{\text{freies Adenin}}$; c) in THF; d) $J_{\text{H}(1')-\text{H}(2')} = 6 \text{ Hz}$; e) nicht aufgelöstes Dublett

3.2.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von Adenin^{184,185)} und Adenosin^{186,187)} sind bekannt. Die Zuordnung der aromatischen C(2)- und C(8)-Signale ergibt sich aus der Dublettaufspaltung des protonenteilentkoppelten Spektrums¹⁸⁴⁾ und durch Deuterierung

am C(8)-Atom¹⁸⁶). Die infolge des fehlenden Kern-Overhauser-Effekts intensitätsschwachen Resonanzlinien der nicht protonierten C(4)-, C(5)- und C(6)-Atome werden aufgrund der Fernkopplung von C(6) mit dem Proton an C(2)¹⁸⁴) und aus theoretischen Überlegungen¹⁸⁶) festgelegt. Die Bestimmung der Ribose-C-Atome erfolgt durch Korrelation der chemischen Verschiebungen strukturell veränderter Riboside.

Im Spektrum von K-Adeninat können durch Intensitätsvergleich die tertiären Kohlenstoffatome von den quarternären C-Atomen ohne Schwierigkeiten unterschieden werden (Abb. 16). Die relative Lage von C(4) zu C(6) und von C(2) zu C(8) ist nicht gesichert, doch kann in Analogie zu Purin¹⁶⁴) die beträchtliche Tieffeldverschiebung von 10,5 ppm beim Übergang von Adenin zu Adeninat dem C(8)-Signal zugeschrieben werden. Eine mögliche Zuordnung ist in Tab. 19 gegeben.

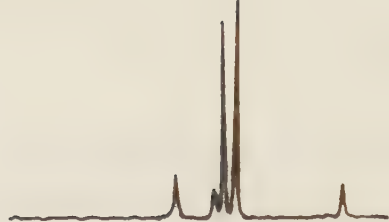
Die in Abb. 16 dargestellten Spektren der Komplexe 68, 69 und 70 unterscheiden sich in der Auflösung der C-Signale des komplexgebundenen Adeninatliganden. Während man für 70 fünf aufgelöste Singulettts erhält, werden in den Spektren von 68 und 69 nur drei Signale beobachtet. Die paarweise Überlagerung der C(2)- und C(8)-Signale (tertiäre C-Atome) einerseits und der C(4)- und C(6)-Signale (quartäre C-Atome) andererseits läßt sich durch die adeninatverbrückte Struktur der Komplexe 68 und 69 erklären.

Die Koordinationsverschiebungen KV der ¹³C-Resonanzsignale der Adenosinverbindung 80 sind in Tab. 19 zusammengestellt. Im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Spektren, in denen nur positive KV-Werte auftreten, werden in den ¹³C-Spektren sowohl positive als auch negative Koordinationsverschiebungen gefunden. Hochfeldverschie-

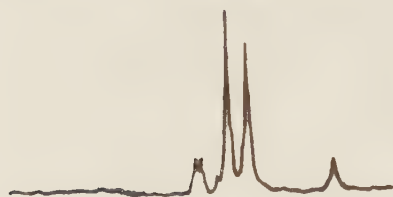
bungen (negative KV) ergeben sich für die quarternären C(4)-, C(5)- und C(6)-Atome und Tieffeldverschiebungen (positive KV) für die tertiären C(2)- und C(8)-Atome. Da bisher nur wenige experimentelle Daten über die bei der Komplexbildung mit Heteroaromaten auftretenden ^{13}C -chemischen Verschiebungen vorliegen^{111,188)} können die Beträge der Koordinationsverschiebungen, die für die C(2)- und C(8)-Signale am größten sind, nur qualitativ mit einer Brückenfunktion des Adenosinliganden über N(1) und N(7) in Zusammenhang gebracht werden.

Das im Spektrum von 80 bei 128.8 ppm auftretende Triplett weist auf einen bereits bei Raumtemperatur beginnenden H/D-Austausch am C(8)-Atom hin (Lösungsmittel THF/MeOD). Die Kopplungskonstante beträgt 24.8 Hz. Die Labilisierung des C(8)H-Protons beruht auf der Metallierung des N(7)-Atoms; es ist bekannt, daß die Koordination an N(7) zu einer raschen Deuterierung am C(8)-Atom führt¹¹²⁾. Die Alkylierung von N(7) zeigt einen ähnlichen Effekt¹⁸⁹⁾.

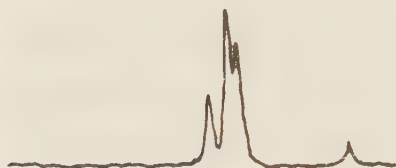
Abb. 16 ^{13}C -Spektren
 einiger Aminopurin-
 Komplexe; die Werte
 sind der Tab. 19 zu
 entnehmen



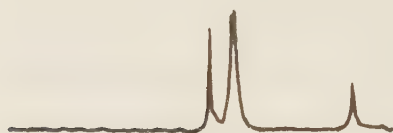
K-Adeninat



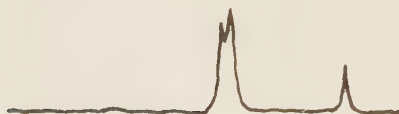
7.0



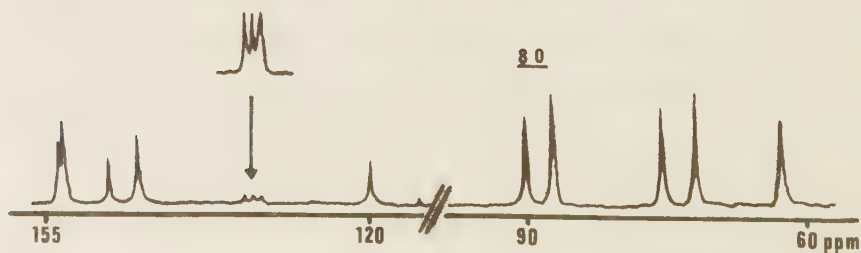
7.9



6.1



6.9



8.0

Tab. 19

 ^{13}C -chemische Verschiebungen verschiedener Aminopurin-Komplexe (in ppm; bezogen auf TMS)

	C(2)	C(4)	C(5)	C(6)	C(8)	C(1')	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	Solvens	Lit.
Adenin	152.5	151.4	117.6	155.4	139.4						[D ₆]DMSO	184
K-Adeninat	152.7(8) ¹⁾	154.5(6)	120.6	159.6(4)	149.9(2)						D ₂ O	
<u>70</u>	152.2(8)	156.1(6)	121.0	156.6(4)	149.4(2)						THF/CH ₃ OD	
<u>68</u>	150.7(8)	153.8(6)	118.1	153.8(4)	150.3(2)						CDCl ₃	
<u>69</u>	154.2(8)	155.5(6)	118.3	155.5(4)	154.2(2)						THF/CH ₃ OD	
<u>79</u>	152.9(8)	155.8(6)	119.6	155.8(4)	151.6(2)						THF/CH ₃ OD	
Adenosin	152.6	149.3	119.6	156.3	140.2	88.2	73.8	70.9	86.1	61.9	[D ₆]DMSO	187
<u>80</u>	154.9	148.6	119.4	155.7	144.6	91.3	75.7	71.7	87.6	62.8	THF/CH ₃ OD	
KV ²⁾	+ 2.3	- 0.7	- 0.2	- 0.6	+ 4.4	+3.1	+1.9	+0.8	+1.5	+0.9		

1) Klammerwerte bedeuten, daß eine alternative Zuordnung nicht ausgeschlossen ist.

2) KV = $\delta 80 - \delta$ Adenosin

Tab. 20 Röntgenographisch bestimmte Koordinationszentren des komplexgebundenen Adenins

Metall	Base	Koordination	Protoniertes N-Atom	lit.
Zn(II)	9-Methyladenin	N(1)	-	206
Pt(II)	9-Methyladeninium	N(7)	N(1)	106
Cu(II)	9-Methyladenin	N(7)	-	192
Cu(II)	9-Methyladenin	N(7)	-	194
Cu(II)	9-Methyladenin	N(7)	-	210
Zn(II)	Adeninium	N(7)	N(1), N(9)	195
Co(III)	Adeninat	N(9)	-	195
Co(II)	Adenin	N(9)	N(7)	198
Cu(II)	Adeninium	N(9)	-	197
Ag(I)	9-Methyladenin	N(1), N(7)	-	200
Co(II)	9-Methyladenin	N(1), N(7)	-	199
Pt(II)	Adenin	N(1), N(7)	-	105
Cu(II)	Adeninium	N(3), N(9)	N(1), N(7)	201
Cu(II)	Adenin	N(3), N(9)	N(7)	202
Cu(II)	Adenin	N(3), N(9)	N(7)	205
Cu(II)	Adeninat	N(3), N(9)	-	205
Os(VI)	Adenosin	0(2'), 0(3')	-	211
Hg(II)	Adeninium	a)	N(1), N(9)	212

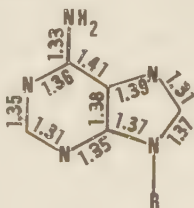
a) Adenin im Kristallgitter eingelagert

3.3 Zusammenfassung

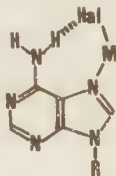
Entgegen früheren Vorstellungen¹⁵⁾ bildet Adenin keine dem 8-Aminochinolin^{190,191)} analoge Chelatstruktur aus. Wie röntgenographische^{106,192-206)} und IR-spektroskopische Untersuchungen (Kap.5.1) ergaben, koordinieren nur die Ring-N-Atome; die Aminogruppe ist nicht an einer direkten Metallkoordination beteiligt (Tab.20). Dafür sprechen auch theoretische Überlegungen:

- a) Elektronendichteberechnungen für Adenin ist zu entnehmen, daß die Aminogruppe wegen ihrer verhältnismäßig geringen negativen Ladung weniger in der Lage ist, eine Donorbindung mit Lewis-säuren einzugehen.
- b) Zur Bildung eines fünfgliedrigen Chelatrings muß die mit der Ringebene koplanare NH_2 -Gruppe aus der Ringebene 'gedreht' werden (Rotationsbarriere 67 kJ mol^{-1}).²⁰⁷⁾ Damit würde das freie Elektronenpaar, welches dem kurzen röntgenographischen $\text{C}(6)\text{-NH}_2$ -Abstand* zufolge in einer starken Konjugation mit dem Purinring steht, aus seiner Einbeziehung in das aromatische π -System gelöst¹⁸⁾.
- c) Berechnungen des molekularen elektrostatischen Potentials bestätigen, daß bei einem in der Molekülebene erfolgenden elektrophilen Angriff Anziehungskräfte im Bereich der Ring-N-Atome, dagegen Abstoßungskräfte im Bereich der Aminogruppen wirksam werden²⁰⁸⁾.

* Mittlere Bindungsabstände (in Å) 9-substituierter Adeninmoleküle²⁰⁹⁾:



Die geringe Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares der exocyclischen Aminogruppe erfordert eine Bindung der Metallionen an die endocyclischen Stickstoffatome des Purinrings. Da nach Elektronendichteberechnungen von Pullman die pyridinartigen Heteroatome des neutralen Adenins ähnliche Donoreigenschaften besitzen sollten¹⁶⁸ u.dort zit.Lit.) und die Bevorzugung eines Ring-N-Atoms nicht zu erwarten ist, kann angenommen werden, daß in gemischten Ligandenkomplexen die Adenin-Ligand-Wechselwirkung der koordinationsdirigierende Faktor ist. So wird aufgrund des sterischen Einflusses des Cyclopentadienylrings in den Verbindungen $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$ [L = Adenin (19), Adenosin (20)] eine Koordination des Zentralatoms am Imidazolring und in $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{Adenin})_2\text{Br}]$ wegen der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke in Analogie zu $[\text{Zn}(\text{Adeninium})\text{Cl}_3]^{193}$ oder $[\text{Pt}(9\text{-Methyladeninium})\text{Cl}_3]^{100}$ eine koordinative Bindung an N(7) vermutet. Auch könnte die für



$[\text{W}(\text{CO})_5\text{Adenosin}]$ (1) beobachtete Abweichung von der $\Delta\sigma, \text{pK}_a$ -Beziehung (Abb.3B), die eine N(3)- oder N(7)-Koordination in 1, aber eine Koordination von Wolfram in $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Adenin}]$ (4) an N(1) impliziert, durch die sterische Wechselwirkung des Riboserestes erklärt werden.

In den einkernigen Adeninatkomplexen 8, 15, 16, 24, 36, 51, 55 und 58 und den zweikernigen Verbindungen 70 und 72 wird eine Bindung des Metalls an den Imidazolring angenommen, da bei der Deprotonierung des freien Adenins die überschüssige negative Ladung, die im Fünfring konzentriert ist und eine ungleich stärkere Ab-

schirmung des C(8)H-Signals bewirkt, einen elektrophilen Angriff in Stellung 7 oder 9 erleichtern sollte. Auch ist die größere (negative) Koordinationsverschiebung des C(8)H-Signals (Tab.18) gegenüber dem C(2)H-Signal indikativ für eine Koordination am Imidazolring; eine N(7)- oder N(9)-Metall-Ligand-Bindung läßt sich jedoch ^1H -NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden.

4 Oxopurin-Komplexe

4.1 IR-spektroskopische Untersuchung

4.1.1 Der freie Ligand

a) Neutrale Oxopurinbasen

Die neutralen Oxopurine Hypoxanthin, Xanthin, Theobromin, Theophyllin, Coffein und Guanin sowie die Nucleoside Inosin, Guanosin und Xanthosin liegen in der Keto-Form¹⁶³⁾ vor (s.S.5). Entsprechend werden die ν CO-Banden dieser Verbindungen im Bereich von $1720-1650\text{ cm}^{-1}$ gefunden.

Für die ν CO-Banden wird eine systematische pH-Abhängigkeit beobachtet. Mit abnehmendem pH-Wert wird die ν CO-Bande kurzwellig, mit steigendem pH-Wert langwellig verschoben²¹³⁾.

b) Kationische Oxopurinbasen

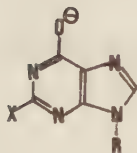
Die kurzwellige Verschiebung der ν CO-Bande bei der Kationenbildung steht mit einer Protonierung der Ring-N-Atome im Einklang^{*}; für die Protonierung der Keto-Gruppe wäre eine langwellige Verschiebung der ν CO-Bande zu erwarten.

c) Anionische Oxopurinbasen

α) Anionische Mono-oxopurinbasen:

Die bei der Deprotonierung von Hypoxanthin, Guanin, Inosin und Guanosin beobachtete langwellige Verschiebung der ν CO-Bande läßt erkennen, daß der Struktur mit der negativen Ladung am C(6)O-Sauerstoff großes Gewicht zukommt:

^{*} vgl.dazu ¹⁶³ und dort zit.Lit., 213-215)



X = H, R = H: Hypoxanthinat-Anion^{*}

X = H, R = Ribose: Inosinat-Anion

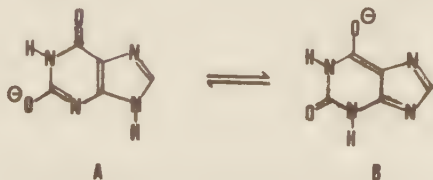
X = NH₂, R = H: Guaninat-Anion^{*}

X = NH₂, R = Ribose: Guanosinat-Anion

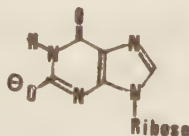
(* für das Hypoxanthinat- und Guaninat-Anion sind 4 tautomere Formen möglich)

B) Anionische Dioxo-purinbasen

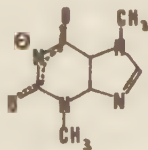
Für das Xanthinat-Anion werden die beiden tautomeren Formen A und B diskutiert¹⁶³⁾:



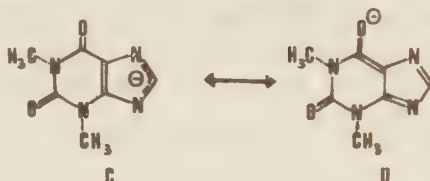
Im Kaliumsalz liegt die Struktur A vor. Die Mono-oxostruktur des Xanthosinat-Anions wird durch das Auftreten einer ν CO-Bande bei 1670 cm⁻¹ gestützt.



Im Theobrominat-Anion deutet die langwellige Absorption der ν CO-Bande auf eine starke Delokalisierung der negativen Ladung hin.



Für das Theophyllinat-Anion können die Resonanzstrukturen **C** und **D** formuliert werden:



Das Auftreten von zwei ν_{CO} -Banden (ν_{gCO} : 1680 cm^{-1} ; ν_{asCO} : 1630 cm^{-1}) zeigt, daß der Struktur C größeres Gewicht zukommt. Für Struktur D wäre nur eine ν_{CO} -Bande in diesem Bereich zu erwarten.

4.1.2 Oxopurin-Komplexe

4.1.2.1 Komplexe mit Anionen von Mono-oxopurinen

Bei Oxopurinato-Komplexen können im Doppelbindungsbereich des IR-Spektrums zwei Phänomene beobachtet werden: In den Spektren der komplexgebundenen Purinbasen-Anionen Guaninat und Hypoxanthinat zeigt sich eine charakteristische $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande, während man für die koordinierten Nucleosid-Anionen Guanosinat und Inosinat keine charakteristische Ketobande oberhalb der Lage der Ringschwingungen findet (s.Tab.21). Diese Beobachtungen sollen am Beispiel des Guanins und Guanosins (Abb.17) näher interpretiert werden:

Da die Ketobande im koordinierten Guaninat bei höheren Wellenzahlen als im freien Anion auftritt, kann hier eine Koordination über den Sauerstoff ausgeschlossen werden. Nicht entscheiden läßt sich aus dem IR-Spektrum, welches Ring-N-Atom koordiniert ist.

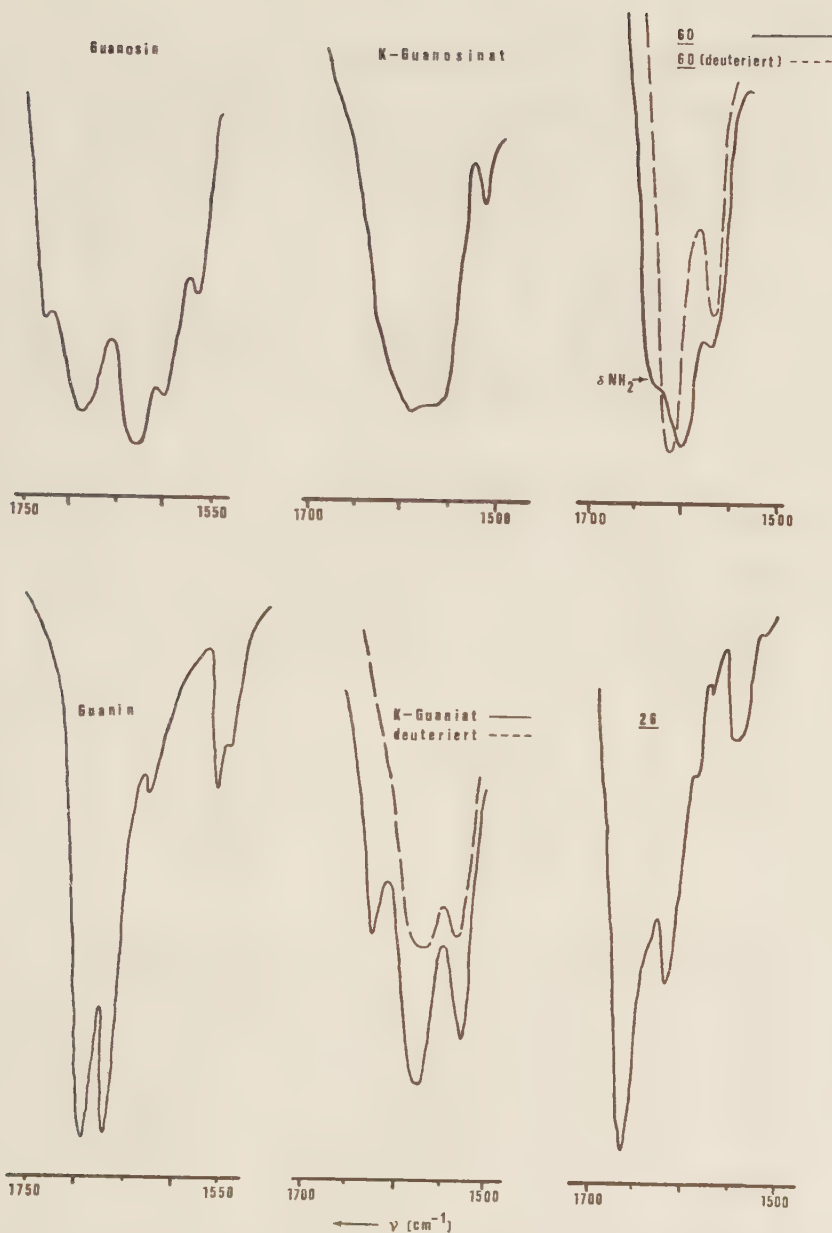
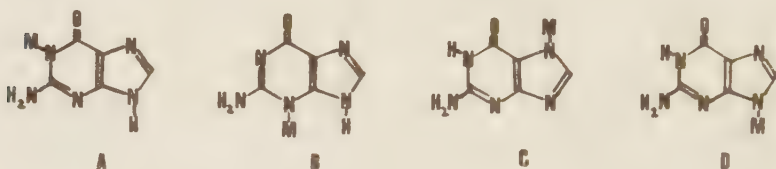


Abb.17 IR-Spektren von Guanin, K-Guaninat, Guanosin, K-Guanosinat, 26 und 60 im Doppelbindungsereich (fest in KBr)

Die C(6)O-Gruppe kann sowohl durch Bindung über N(1) oder N(3) als auch durch Koordination über N(7) oder N(9) - unter Protonenwanderung von N(9) nach N(1) - einen (im Vergleich zum freien Anion) höheren Doppelbindungscharakter erhalten (Strukturen A-D):



Im komplexgebundenen Guanosinat liegt eine Bindung über N(1) nicht vor, da in diesem Fall eine charakteristische Keto-
bande auftreten sollte. Die Bande bei 1630 cm^{-1} ist der δNH_2 -
Schwingung zuzuordnen. Die Koordination über N(7) erklärt die
'Aufrichtung' der C(6)-O-Doppelbindung im koordinierten Guano-
sinat (E).



Die oberhalb und unterhalb der Molekülebene quadratisch planarer
Komplexe befindliche große Elektronendichte, die zur leichten Ad-
duktbildung mit Lewissäuren, z.B. in $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2(\text{BF}_3)]^{216)}$
führt, läßt eine Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung gemäß F
wenig wahrscheinlich erscheinen. Es ist deshalb anzunehmen, daß
in den Oxopurinat-Komplexen $[\text{Pd}(\text{PBU}_3)_2\text{L}_2]$ (L=Mono-oxopurinanionen)
und $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$ (M=Rh, Ir; L=Mono-oxopurinanionen) keine Chelat-
struktur ausgebildet wird.

Tab. 21a Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von freiem und komplexgebundenem Guanin (in KBr)

Guanin ^{a, b)}		K-Guaninat	17	26	38	59
		3470 m ^{c)}		3440 sh	3420 sh	3460 m
νNH_2	3320 m	3438 m	[3500-3100] ^{d)}	3280 m	3290 m	3310 m
	3110 m	3348 m		3135 m	3130 m	3160 m
		3300 m				
		3200 m				
νNH	2990 m					
	2900 m					
	2850 m					
	2690 m					
νCO	1690 st	-	1695 st	1663 st	1660 st	1685 st
δNH_2	1670 st	1624 m ^{c)}	1672 st	1635 sh	1635 sh	1625 st
νRing	1635 m	-		1615 m	1610 m	1600 m
νRing	1560 m	1573 st	1565 st	1570 sh	-	1545 m
νRing		1527 st		1527 m	1527 m	1225 m

a) vgl. 115, 217)

b) vgl. 177)

c) νNH_2 und δNH_2 durch Deuterierung zugeordnet.

d) nicht aufgelöst

Tab. 21b Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von freiem und komplexgebundenem Guanosin (in KBr)

	Guanosin ^{a)}	K-Guanosin ^{b)}	27	29	60	77
ν_{NH} ν_{OH}	3420 b, m ^{c)} 3330 b, m 3205 b, m	3440 b, m ^{d)} 3345 b, m 3100 b, m	3600-3000 b, m ^{d)}	3600-3000 b, m ^{d)}	3390 b, m ^{c)} 3310 b, m 3190 b, m 3120 b, m	3420 b, m 3300 b, m 3190 b, m 3140 b, m
ν_{NH}	2885 b, m 2720 b, m	-	-	-	-	-
ν_{CO}	1726 m 1685 st	-	-	-	-	-
δ_{NH_2}	1630 st	1630 sh	1640 sh 1620 st	1620 b, st ^{c)}	1630 sh ^{c)}	1625 st ^{c)}
ν_{Ring}	1602 m	1587 b, st	1585 st	1580 st	1600 st	1597 st
ν_{Ring}	1568 m	1565 b, st	1565 st	-	1570 m	-
ν_{Ring}	1535 m	1515 m	1522 m	1525 m	1518 m	1528 m

a) vgl. 115)

b) vgl. 220)

c) durch Deuterierung zugeordnet.

d) nicht aufgelöst

Tab. 21c

Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von freiem und komplexgebundenem Hypoxanthin
(fest in KBr)

	Hypoxanthin ^{a)}	K-Hypoxanthinat	28
νCO	1665 st	(1670) ^{b)}	1670 st
νRing	1578 m	1590 st	1582 m
νRing	1510 m	1513 m	-

a) vgl. 221)

b) Bande vermutlich auf Hydrolyse des K-Salzes zurückzuführen

Tab. 21d

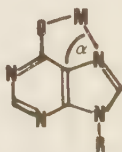
Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von freiem und komplexgebundenem Inosin
(fest in KBr)

	Inosin ^{a)}	K-Inosinat ^{a)}	29				40		62	76
			KBr	CHCl_3	KBr	CHCl_3	KBr	CHCl_3		
νCO	1702 st	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1690 st									
νRing	1592 m	1613 st	1630 st	1630 st	1613 sh	1623 st	1630 st	1640 st		
		1596 st			1600 st	-	1598 sh			
νRing	1561 m	1565 m	1570 s	1572 s	1570 s	1570 s	1559 s			
νRing	1520 m	1533 m	1532 m	1533 m	1526 m	1627 m	1529 m	1530 m		

a) vgl. 222)

Das Verschwinden der νCO -Bande bei 1700 cm^{-1} in verschiedenen Mono-oxopurin-Komplexen wurde unterschiedlich interpretiert. Ogawa und Sakaguchi¹³¹⁾ untersuchten die Komplexbildung von Inosinmonophosphat mit Quecksilber(II) und führten die langwellige Verschiebung der νCO -Bande auf eine C(6)O-Hg-Bindung zurück. Tu et al.^{25,26)} formulierten für einige Cu- und Ag(I)-Nucleosidkomplexe (Guanosin, Inosin, Inosin- und Guanosinmonophosphat einen C(6)O-N(7)-Chelatring. Theophanides⁹⁶⁾ postulierte ebenfalls eine Chelatstruktur für $[\text{PtL}_2]$ $[\text{L}=\text{Inosinat, Guanosinat}]$, doch wurde die Möglichkeit einer Brückenbildung über C(6)O und N(7) nicht ausgeschlossen. Tobias¹³⁷⁾ folgerte aufgrund der Ähnlichkeit der Ramanspektren von $[\text{CH}_3\text{HgGuoD}_{-1}-5'-\text{P}]$ und $(\text{GuoD}_{-1}-5'-\text{P})^-$, daß Me-Hg(II) an N(1) gebunden ist; für $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtInoH}_{-1}]_n$ wurde eine Verbrückung über N(1) und N(7) vorgeschlagen¹¹²⁾. (Verschiebung der Bande von 1676 nach 1650 cm^{-1}).

Nach einer Kristallstrukturanalyse von 9-Methylhypoxanthin-Kupfer(II)^{223,224)} koordiniert Cu(II) an N(7). Der Winkel α in einem hypothetischen Chelatkomplex wurde zu 90° berechnet, während die maximale Überlappung mit N(7) einen Winkel von 135° er-



fordert. Wegen der geringen Überlappung mit N(7) ist daher die hypothetische Chelatstruktur energetisch weniger begünstigt als die beobachtete Struktur mit $\alpha = 135^\circ$.

Weitere Röntgenstrukturanalysen von Komplexen mit Oxo-purinliganden bestätigen, daß der C(6)O-Sauerstoff nicht direkt an das Metall gebunden ist (Tab.22).

Tab. 22 Röntgenographisch ermittelte Koordinationsstellen für Oxopurinliganden

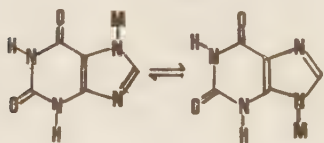
Metall	Base	Koordination an	Lit.
Cu(II)	9-Methylhypoxanthin	N(7)	223,224
Cu(II)	Hypoxanthin	N(3),N(9)	225
Pt(II)	Inosinmonophosphat	N(7)	226
Ni(II)	Inosinmonophosphat	N(7)	162
Pt(II)	Guanosin	N(7)	110
Zn(II)	Guanin	N(7)	193
Cu(II)	Guanin	N(9)	227
Au(III)	Hypoxanthin	a)	228

a) Hypoxanthin ist in das Kristallgitter eingelagert

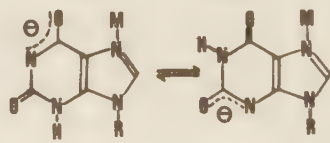
4.1.2.2 Komplexe mit Anionen von Dioxopurinen

a) Xanthinat- und Xanthosinat-Komplexe

Wie im Fall der Mono-oxopurin-Komplexe ähnelt das IR-Spektrum des koordinierten Xanthinat-Liganden im Doppelbindungsbereich dem Spektrum des freien Neutralliganden mehr als dem Spektrum des freien Xanthinat-Anions; umgekehrt zeigt das Spektrum des koordinierten Xanthosinat-Liganden eine größere Ähnlichkeit mit dem des freien Xanthinat-Anions (Tab. 23a und 23b). Für die Xanthinat-Komplexe 11, 35 und 49 ist deshalb eine Di-Keto-Struktur und für den Xanthosinat-Komplex 50 eine Mono-Keto-Struktur anzunehmen:



Bindungsisomere Xanthinat-Komplexe



Tautomere Xanthosinat-Komplexe (R=Ribose)

Für die Xanthinat- und Xanthosinat-Komplexe sind Bindungsisomere und Tautomere möglich. In [Bis(dimethylglyoximato)(xanthinato)-(tri-n-butylphosphin)cobalt(III)] konnte eine N(9)-Metall-Bindung des in der Di-Keto-Form koordinierten Xanthinat-Anions röntgenographisch nachgewiesen werden²²⁹).

Tab. 23a Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von freiem und komplexgebundenem Xanthin
(fest in KBr und in CHCl_3)

Xanthin	Na-Xanthinat	11	35	49
νNH [3200-2700] b, m a)	3140 m 2980 s 2800 s	[3200-2800] b, s	KBr 3140 s 2850 s CHCl ₃ 3408 s	KBr 3140 s CHCl ₃ 3410 s
νCO 1700 st 1660 st	1686 sh	1690 b, st 1650 sh	1700 sh 1680 st 1650 sh	1695 sh 1680 st 1650 sh
νRing 1569 m	1640 st 1615 st 1585 st	1610 sh 1550 m	1550 m 1565 s	1550 m 1545 s

a) mehrere Banden

Tab. 23b Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von freiem und komplexgebundenem Xanthosin
(fest in KBr)

Xanthosin	K-Xanthosinat	50
νCO 1700 sh 1680 st	1660 st 1600 st	1670 st 1615 st
νRing 1607 m νRing 1580 m νRing 1524 st	1565 st 1524 st	1572 st 1529 m

b) Theophyllinat-Komplexe

a) IR-Spektroskopische Untersuchung

Theophyllinat ist in einigen Co(III)- und Cu(II)-Komplexen über N(7) gebunden^{45,129,130,230}). Eine Koordination über die Imidazol-N-Atome ist auch in den Komplexen 10, 18, 31, 44, 56, 57, 61, und 67 anzunehmen. Eine Metall-Sauerstoff-Bindung würde die Kopplung zwischen den Ketogruppen im Theophyllinat verhindern (vgl. ^{52,231}); diese Entkopplung ist jedoch im IR-Spektrum nicht festzustellen (Tab.24).

Tab.24 ν_{CO} Theophyllin-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) des freien, komplexgebundenen und anionischen Theophyllins (fest in KBr)

Verbindung	$\nu_{\text{sym CO}}$	$\nu_{\text{as CO}}$
Theophyllin	1715	1665
<u>61</u>	1700	1556
<u>67</u>	1700	1640
<u>56</u>	1695	1640
<u>57</u>	1693	1638
<u>31</u>	1682	1633
<u>18</u>	1680	1635
<u>44</u>	1680	1632
<u>10</u>	1675	1630
Na-Theophyllinat	1680 1663	1630

Im freien Theophyllin erscheinen die beiden ν_{CO} -Banden bei 1715 und 1665 cm^{-1} gegenüber 1980 und 1630 cm^{-1} im Theophyllinat-Anion. Die ν_{CO} -Frequenzen des komplexgebundenen Theophyllinats liegen zwischen diesen Werten. Dabei zeigen die Pd(II)- und Pt(II)-Verbindungen 56, 57, 61 und 67 höhere ν_{CO} Theophyllinat - Banden als die Carboxylmetallverbindungen

10, 18, 51 und 44. Dies spricht für einen etwas höheren kovalenten Bindungsanteil in der Pd- und Pt-Bindung und/oder eine schwächere π -Rückbindung (Metall $\rightarrow$ Theophyllinat).

β) NMR-spektroskopische Untersuchung

Im freien Theophyllin absorbiert das C(8)H-Signal bei 478 Hz gegenüber 427 Hz im Theophyllinat-Anion. Die C(8)H-Resonanzlinie des komplexgebundenen Theophyllinat-Anions in 10, 18 und 56 liegt zwischen diesen Werten, jedoch etwas näher beim anionischen Theophyllinat (Tab.25). Die relative Abschirmung in der Reihe Theophyllin < Komplex < Theophyllinat-Anion zeigt, daß das Metallion im Vergleich zum Proton weniger in der Lage ist, negative Ladung aus dem Purinring abzuziehen.

Tab.25 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in Hz) von freiem und komplexgebundenem Theophyllin in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; (TMS)

Verbindung	C(8)H	N(1)CH ₃	N(3)CH ₃
Theophyllin ^{a)}	478	194	206
<u>10</u>	444	193	204
<u>18</u>	448	-	-
<u>56</u>	432	193	196
K-Theophyllinat	427	187	200

a) Zuordnung nach ²³²⁾

c) Theobrominat-Komplexe

Um das relative Komplexbildungsvermögen des Pyrimidin- und Imidazolrings in Dioxopurin-Liganden zu ermitteln, wurde das zu Theophyllin isomere bismethylierte Xanthin Theobromin eingesetzt. Das Theobrominat-Anion, das in N(3) und N(7)-Stellung eine Methylgruppe trägt, sollte über den Pyrimidinring an das Metall gebunden sein.

Bei den präparativen Arbeiten wurde festgestellt, daß das Theobrominat-Anion nur eine geringe Affinität zu Metallionen besitzt. Im Gegensatz zu den Theophyllinat-Komplexen konnten nur wenige definierte oder analysenreine Theobrominat-Komplexe isoliert werden.

Die unterschiedliche Koordinationsbereitschaft von Theobromin und Theophyllin läßt vermuten, daß in Dioxopurinliganden die Koordination bevorzugt über einen Imidazolstickstoff erfolgt.

Im IR-Spektrum von 43 wird die im freien Na-Theobrominat bei 1620 cm^{-1} auftretende intensive Bande in zwei Banden bei 1634 und 1616 cm^{-1} aufgespalten (Tab.26). Die tiefe Lage dieser Banden läßt eine starke Delokalisierung der negativen Ladung über $\text{C}(2)\text{O}-\text{N}(1)-\text{C}(6)\text{O}$ im koordinierten Liganden erkennen.

Tab.26 Charakteristische IR-Absorptionen von freiem und komplexgebundenem Theobromin (fest in KBr)

	Theobromin	Na-Theobrominat	<u>43</u>
νCO	1685 st	-	-
	1665 sh	-	-
		1620 st	1634 st 1616 st
νRing	1592 m		
νRing	1545 m	1559 m	1568 m
νRing		1528 m	
		1510 m	1530 m

Die $\text{N}(1)$ -Metall-Bindung hat somit nur zum Teil kovalenten Charakter, da bei Beanspruchung des freien Elektronenpaares am $\text{N}(1)$ -Atom eine höhere Bindungsordnung für die Ketogruppe resultieren sollte; im neutralen Theobromin werden die beiden νCO -

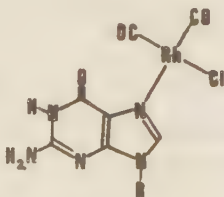
Banden bei 1690 und 1665 cm^{-1} gefunden²¹⁴⁾.

4.1.2.3 Komplexe mit neutralen Oxopurinen

a) Dicarboxylchloro(2',3'-O-isopropylidenguanosin)- rhodium(I) 23

Die Ähnlichkeit der IR-Spektren (Tab.27) des freien und komplex-
gebundenen Isopropylidenguanosins (IPG) zeigt, daß das koordi-
nierte Nucleosid in der Keto-Form vorliegt. Die hohe Lage der
 $\nu\text{CO}_{\text{IPG}}$ schließt eine C(6)O-Rh-Bindung in 23 aus. Ebenso kann
eine C(2)NH₂-koordination IR-spektroskopisch ausgeschlossen wer-
den; die Aufspaltung der νNH_2 -Banden ist in Analogie zu den
Adenin-Komplexen (S. 71 ff) auf Wasserstoffbrücken in freien und
gebundenen Liganden zurückzuführen.

Die im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachtende Koordinationsverschiebung
des C(8)-Signals von 479 und 504 Hz (Tab.28) deutet auf eine Ko-
ordination des Metalls über das N(7)-Atom hin. Die Tieffeldver-
schiebung des N(1)H-Signals wird durch die erhöhte Acidität des
koordinierten Liganden verursacht.



23

Eine N(7)-Koordination wurde auch in [PtenGuanosin]₂²⁺-rönt-
genographisch ermittelt¹¹⁰⁾. Ebenso ergaben Raman-spektroskopi-
sche Untersuchungen der Lösungen von Guanosinmonophosphat und
CH₃Mg⁺, daß eine N(7)-Metall-Bindung vorliegt, wenn das N(1)-Atom
protoniert ist (bei niedrigen pH-Werten¹³⁷⁾).

Tab.27 Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von freiem und und komplexgebundenem 2',3'-O-Isopropylidenguanosin

Isopropylidenguanosin ^{a)}			<u>23</u>	
	KBr	Hostaflon	KBr	CHCl_3
$\nu\text{OH}, \nu\text{NH}_2$	3430bm	3440 s	3420 b,m	3480 b,m
	3400bm	3400 s		3410 b,m
	3320bm	3300 b,m		3340 b,m
νNH_2			3210 b,m	3215 b,m
	3150bm	3165 b,m	3130 b,m	3135 b,m
νNH	2730m	2730 b,m	2750 sh	
νCO	1730st	1726 st	1690 b,st	1695 st
	1690st	1692 st		
δNH_2	1630st	1634 st	1630 b,st	1630 st
νRing	1590st	1590 st	1585 b,st	1585 st
νRing	1539m	1540 m	1535 m	

a) vgl. 115,220)

Tab.28 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in Hz) von 23 in in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ mit TMS als internem Standard

Verbindung	N(1)H	C(8)H	NH_2	C(1')H
2',3'-O-Isopropyliden- guanosin	649 ^{a)}	479	394 ^{a)}	360 ^{c)}
<u>23</u> ^{b)}	670 ^{a)}	504	404 ^{a)}	364 ^{d)}

a) Durch Deuterierung zugeordnet

b) bezogen auf DMSO; DMSO = 2.5 ppm, relativ zu TMS

c) $J_{\text{H}(1')-\text{H}(2')}$

d) nicht aufgelöstes Dublett

b) Coffein- und Theophyllinkomplexe

Die Neutralliganden Coffein und Theophyllin koordinieren in den instabilen Carbonylmetallkomplexen 2, 21 und 22 nicht über eine der Ketogruppen, da keine neue Bande im Bereich zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} erscheint, die einer langwellig verschobenen Ketobande entsprechen könnte (Tab.29). Die sehr breiten $\text{CO}_{\text{Theophyllin}}$ -Banden im Bereich von 1715-1520 cm^{-1} und die Bande bei 1533 deuten auf eine teilweise Deprotonierung des koordinierten Neutralliganden in 22 hin.

Allgemein wird beobachtet, daß die Lage der Ligandenschwingungen starker durch die Protonierung als durch Komplexbildung beeinflußt wird¹³⁷⁾. Dies erklärt, daß das Spektrum des komplexgebundenen Coffeins und Theophyllins mehr dem Spektrum des Neutralliganden als dem der protonierten Kationen ähnelt.

Die Koordination des an N(1)-, N(3)- und N(7) methylierten Coffeins erfolgt in 21 über N(9), für Theophyllin ist eine Metall-N(7)- oder N(9)-Bindung in 2 und 22 anzusehen.

Vor kurzem wurde die erste Kristallstruktur einer über N(9) koordinierten Cu-Coffein-Verbindung beschrieben²¹⁸⁾.

Tab.29 Charakteristische IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) von freiem und komplexgebundenen Coffein und Theophyllin (fest in KBr)

	Coffein ^{a)}	<u>21</u>	CoffeinH ^{a)}	Theophyllin	<u>2</u>	<u>22</u>
CO	1700st	1700st	1714	1715st	1715st	[1715-1620]b,st
CO	1665st	1665st	1680	1665st	1655st 1630	
Ring	1599m	1589w	-			
Ring	1549m	1549w	-	1560m	1555m	1566sh 1533m

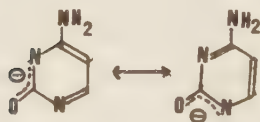
a) vgl. 233)

5 Pyrimidinkomplexe

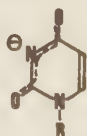
5.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

5.1.1 Der freie Ligand

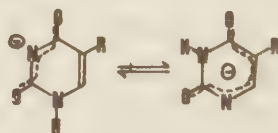
Die νCO -Absorptionsbanden der neutralen Pyrimidinbasen Uracil, Uridin, Thymin und Cytosin, die in der Diketo- bzw. Keto-Amin-Form vorliegen¹⁶³⁾, erscheinen in dem Bereich von 1730-1660 cm^{-1} (Tab.30). Durch Deprotonierung des aciden N-gebundenen Wasserstoffs werden diese Banden langwellig verschoben. Für die Anionen der Pyrimidone lassen sich daher folgende delokalisierte Strukturen angeben:



Cytosinat-Anion



**R=Ribose:
Uridinat-
Anion**



**R=N: Uracilat-Anion
R=CH₃: Thyminat-Anion**

Das Uracilat-Anion kann in zwei tautomeren Formen auftreten¹⁶³⁾; die Ladungsverteilung im N(1)H- und N(3)H-Thyminat-Anion wurde von Synder et al. berechnet²³⁴⁾.

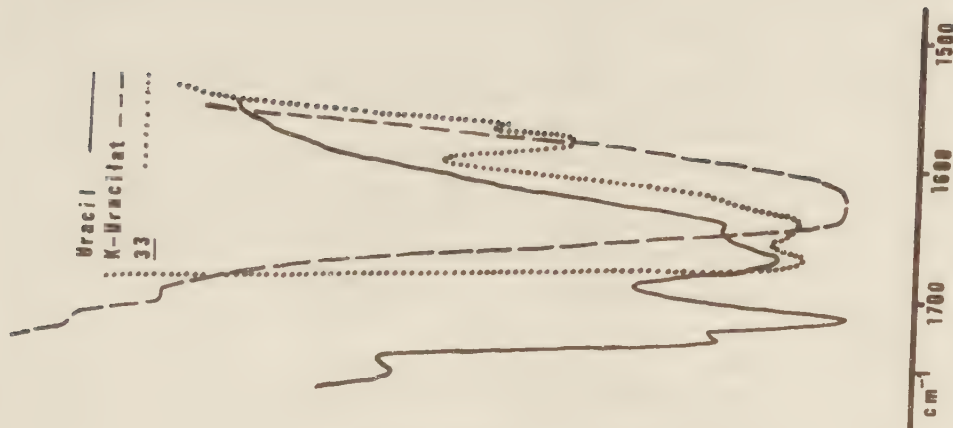
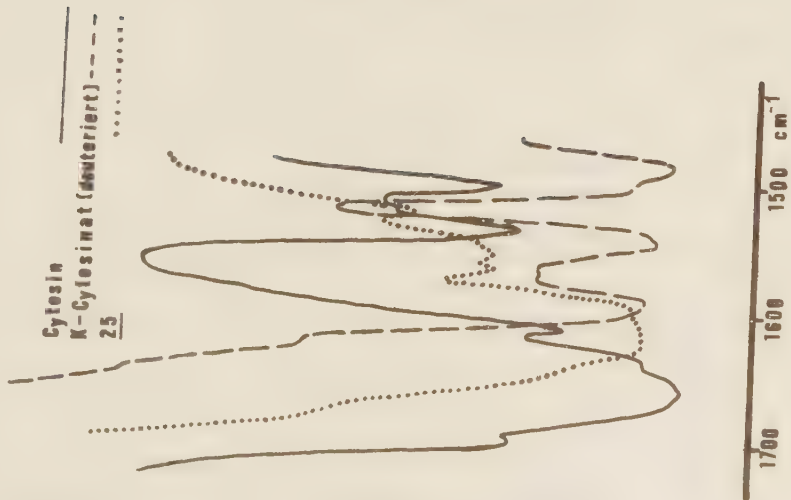
5.1.2 Komplexe mit Anionen von Pyrimidinbasen

a) Cytosinat-Komplexe

Die in neutralem Cytosin bei 1660 cm^{-1} absorbierende νCO -Bande wird in den Cytosinat-Komplexen bei 1630 cm^{-1} gefunden (Tab.30, Abb.18). Im Cytosinat-Anion erscheint in diesem Bereich nur eine weniger intensive Bande bei 1630 cm^{-1} , die durch Deuterierung der δNH_2 -Schwingung zugeordnet werden kann.

IR-Spektren von Cytosin, K-Cytosinat, 25
und Uracil, K-Uracilat und 33 im Doppel-
bindungsbereich (in KBr)

Abb. 18



Tab.30 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der freien und komplexgebundenen Pyrimidone

Cytosin	3385m(ν_{asNH_2}) ^a , 3170(ν_{sNH_2}) ^a ; 2795, 2690b,m(ν_{NH}) ^a ; 1700sh, 1660b,st(ν_{CO}) ^b , 1635sh, KBr 1612m, 1538st	
I-Methylcytosin	3510, 3408(ν_{NH_2}) ^c	CHCl ₃
K-Cytosinat	3420m, 3400sh, 3310m, 3180m(ν_{NH_2}) ^d , 1630m(ν_{NH_2}) ^d ; 1592st; 1549st, 1540st	KBr
<u>25</u>	3470b,m, 3385b,m, 3310b,m, 3190b,m, 3140b,m(ν_{NH_2}); 1684sh, 1650sh, 1625b,st(ν_{CO}), 1595b,st, 1570m, 1558m	KBr
<u>37</u>	3480s, 3416s, 3315b,s(ν_{NH_2}), 1685sh, 1660sh, 1635b,sh, 1616st	CHCl ₃
<u>37</u>	3455b,m, 3310b,m, 3200b,m, 3130m(ν_{NH_2}); 1645sh, 1630b,st(ν_{CO}); 1590b,st, 1550b,st, 1545st(bzw. 1565m, 1535sh)	KBr
<u>63</u>	3452s, 3412s, 3300b,s(ν_{NH_2}); 1660sh, 1626b,st(ν_{CO}), 1615b,st	CHCl ₃
<u>75</u>	3395b,m, 3320b,m, 3175b,m(ν_{NH_2}); 1626b,st(ν_{CO}), 1596b,st, 1560b,st, 1518st	KBr
<u>75</u>	3380b,m, 3310b,m, 3170b,m(ν_{NH_2}), 1630b,st(ν_{CO}), 1600b,st, 1568sh, 1533m	KBr
	3470b,m, 3370b,m, 3305b,m, 3150b,m(ν_{NH_2}), 1637b,st(ν_{CO}), 1605b,st, 1574sh, 1535m	CHCl ₃
Thymin	3200m, 3060m(ν_{NH}) ^a , 2810m; 1730st, 1675st(ν_{CO}) ^e	KBr
K-Thyminat	3235s, 3110s, 1645sh, 1631b,st, 1620sh	KBr
<u>32</u>	3410b,s; 1668m, 1640st, (ν_{CO}), 1580m	KBr
<u>46</u>	3443s, 3400s(ν_{NH}), 1556sh, 1633st(ν_{CO}); 1580m	CHCl ₃
<u>46</u>	1660sh, 1635b,st(ν_{CO}), 1575st	KBr
<u>46</u>	3430sh, 3400s(ν_{NH}); 1650m, 1625st(ν_{CO})	CHCl ₃
<u>64</u>	1670, 1642b,st(ν_{CO}); 1602sh, 1592m	KBr
<u>74</u>	1662sh, 1640b,st(ν_{CO}); 1615b,st, 1585b,st	KBr
Uracil	3125sh, 3160sh, 3110m(ν_{NH}) ^a ; [3000-2800]m(ν_{NH}) ^f ; 1732b,st, 1712b,st $\nu_{\text{C}}(2,0)$ ^g	KBr
	1665b,st; 1639b,sh [$\nu_{\text{C}}(4,0) + \nu_{\text{C}}(5)=\text{C}(6)$] ^g	
K-Uracilat	3090m, 2940m, 2780m,s(ν_{NH}) ^d ; 1630b,st; 1546m	KBr
<u>22</u>	3410b,m(ν_{NH}); 1670st, 1640st(ν_{CO}), 1582m, 1569sh	KBr
<u>47</u>	3400s(ν_{NH}); 1664st(ν_{CO}), 1642st, 1603sh; 1583sh	CHCl ₃
<u>47</u>	3435s; 3200m; 2780s; 1658st; 1635st(ν_{CO}), 1615sh, 1565st	KBr
<u>66</u>	3400m(ν_{NH}); 1669st(ν_{CO}); 1633st; 1570s	CHCl ₃
<u>73</u>	1662st(ν_{CO}); 1634st, 1618st, 1592st, 1578s	KBr
<u>73</u>	1672b,sh, 1656b,sh, 1638b,sh, 1620b(ν_{CO}), 1593st, 1577sh, 1547m	KBr
Uridin	3350m; 3110s; 2965s; 2915s; 2800; 1697st, 1680st, 1665st(ν_{CO}) ^{h,j} ; 1476m, 1420m, 1396m, 1360m, 1346m, 1268st	KBr
2',3',5'-Tri-O-acetyl-uridin	3489(ν_{NH}) ^c	CHCl ₃
K-Uridinat	[3500-3000]b,m; 1638st(ν_{CO}), 1510st(ν_{CO}), 1455st; 1630sh; 1290m	KBr
<u>24</u>	3400b,m; 1638st(ν_{CO}); 1559st, 1550sh(ν_{CO}); 1450m; 1369m; 1274m	KBr
<u>48</u>	3350b,s; 1640st(ν_{CO}); 1565st, 1559sh(ν_{CO})	CHCl ₃
<u>48</u>	3400b,m; 1636st(ν_{CO}); 1555st, 1545st(ν_{CO}); 1449m; 1362m; 1280m	KBr
<u>65</u>	3330b,m; 1637s(ν_{CO}); 1556st, 1546sh(ν_{CO})	CHCl ₃
<u>65</u>	1640st(ν_{CO}); 1573st(ν_{CO}), 1450st; 1360st; 1276m	KBr

a) Lit. 175) b) Lit. 219) c) Lit. 255) d) durch Deuterierung zugeordnet e) Lit. 115) f) Lit. 169)
g) Lit. 236) h) Lit. 213) i) Banden nicht aufgelöst j) Lit. 178)

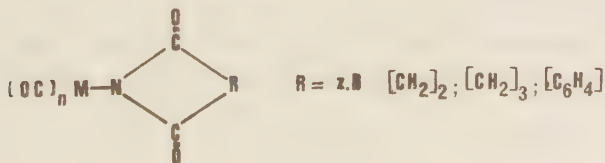
Das Auftreten der intensiven Absorption bei 1630 cm^{-1} in 25, 37, 65 und 75 läßt für Cytosinat auf eine Koordination über die Ring-N-Atome schließen, da durch Beanspruchung des 'freien' Elektronenpaares am Ring-N-Atom der Doppelbindungscharakter der C(2)O-Gruppe gegenüber dem freien Anion erhöht wird.



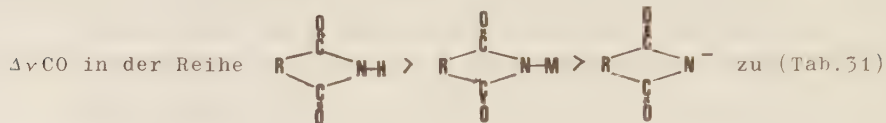
Für die Cytosinat-Komplexe ist eine N(1), N(3)-Bindungsisomerie nicht ausgeschlossen. Nach bisherigen Röntgenstrukturuntersuchungen liegt in Cytosin-, 1-Methylcytosin- und Cytidin-Komplexen eine N(3)-Koordination vor^{109,257} und dort zit.Lit.). In den Cu(II)-Komplexen wurde eine schwache Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung beobachtet.

b) Uridinat-Komplexe

In den IR-Spektren der Uridinat-Komplexe 34, 48 und 65 ordnen wir die Absorptionen bei $1636\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ und $1555\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ den C(2)O- und C(4)O-Schwingungen des koordinierten Liganden zu (Tab.30,31). Diese Zuordnung wird gestützt durch den Vergleich mit zahlreichen Carbonyl-Komplexen von cyclischen Imiden^{52,231}.



Wie in diesem Imido-System nimmt die Wellenzahldifferenz



Tab.31 $\Delta \nu_{CO}$ -Werte (in cm^{-1}) der Imidogruppe in Uridinat-Komplexen

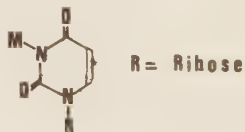
Verbindung	$\nu_{C(2)O}$	$\nu_{C(4)O}$	$\nu_{CO}^a)$
Uridin ^{b)}	1697	1665	32
<u>65</u>	1640	1573	67
<u>34</u>	1638	1565	73
K-Uridinat	1634	1510	124

a) $\Delta \nu_{CO} = \nu_{C(2)O} - \nu_{C(4)O}$

b) Lit. ¹⁷⁸⁾

Diese Befunde deuten somit auf eine Koordination von Uridinat über N(3) hin, da bei einer Metall-Sauerstoff-Bindung

$\Delta \nu_{CO_{\text{Anion}}} \sim \Delta \nu_{CO_{\text{Komplex}}}$ sein sollte.

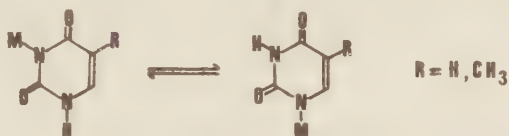


Auch in Methylquecksilberuridinat-Verbindungen liegt nach R_a-differenzspektroskopischen Untersuchungen von Tobias et al.³⁸⁾ eine N(3)-Metall-Bindung vor.

c) Uracilat- und Thyminat-Komplexe

Wie in den Uridinat-Komplexen ist eine Koordination der Uracilat- und Thyminat-Anionen* in 33, 47, 66, 73, 32, 46, 64 und 74 nicht über die exocyclische Keto-Gruppe sondern über ein Ring-N-Atom anzunehmen. Die νCO -Frequenzen dieser komplexgebundenen Pyrimidinbasen liegen zwischen den Werten des freien Neutralliganden und denen des freien Anions, jedoch näher bei letzteren. (Tab.30, Abb.18)

Für die Uracilat- und Thyminat-Komplexe ist eine Bindungsisomerie denkbar:



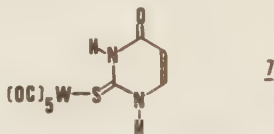
In [(Aquo)(diäthylentriamin)(thyminato)kupfer(II)] wurde eine N(1)-Koordination röntgenographisch nachgewiesen²³⁸; der C(2)O-Abstand des koordinierten Thyminat-Liganden ist größer als in neutralem Thymin oder Thymidin. Neutrales Uracil koordiniert in $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Uracil}$ über C(4)O; es ist das erste röntgenographisch gesicherte Beispiel einer direkten Keto-Metall-Bindung²⁴⁶.

* Ein frisch in N_2 -Atmosphäre dargestellter KBr-Preßling zeigt für das Thyminat-Anion eine intensive Bande bei 1630 cm^{-1} ; wird der Preßling mehrere Stunden an Luft aufbewahrt, erscheint eine neue intensive Bande bei 1500 cm^{-1} . Eine solche intensive Bande wird auch in den KBr-Spektren der Rh-Komplexe mit Thyminat, Cytosinat und Uracilat bei 1550 cm^{-1} gefunden; diese Bande tritt jedoch nicht in den Lösungsmittelspektren auf.

6 Thionucleinbasen-Komplexe

6.1 Komplexe mit 2-Thiouracil

Neutrales 2-Thiouracil kann einzähnig über das Schwefelatom koordinieren. So wird in 7 wegen der Ähnlichkeit der Ligandenschwingungen mit $[(2\text{-Thiouracil})_2\text{Cu(I)Cl}]$ eine Metall-Schwefel-Bindung angenommen. In letzterem Komplex ist die Cu-S-Bindung und die Ketostruktur röntgenographisch gesichert (39). In 7 wird die $\nu\text{C(4)O}$ -Bande bei 1690 cm^{-1} beobachtet (Tab.33).



Auch in 12 und 45 erfolgt die Bindung des Monoanions von 2-Thiouracil an das Zentralatom über die C(2)S-Gruppe; aufgrund der νNH - und $\nu\text{C=O}$ -Banden lassen sich von den 12 möglichen Isomeren die Strukturen C(4)O-M, C(4)O-H und C(2)S-H ausschließen (Abb.19).

In 52 wird ein viergliedriger Chelatring über N(1) und C(2)S angenommen*. Das Fehlen intensiver Banden oberhalb 1630 cm^{-1} zeigt, daß Thiouracil in diesem Komplex als Dianion vorliegt

6.2 Komplexe mit 6-Mercaptopurin

Das mehrfunktionelle 6-Mercaptopurin tritt in den Strukturen A-C als einzähniger, zweizähniger oder als brückenbildender Ligand auf^{108,242,243; vgl. auch dort zit.Lit.)};

* Ein N(3), C(2)S-Chelatring kann nicht ausgeschlossen werden.

Tab. 32 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in Hz) von freiem und komplexgebundenem 6-Mercaptopurin in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ mit TMS als internem Standard

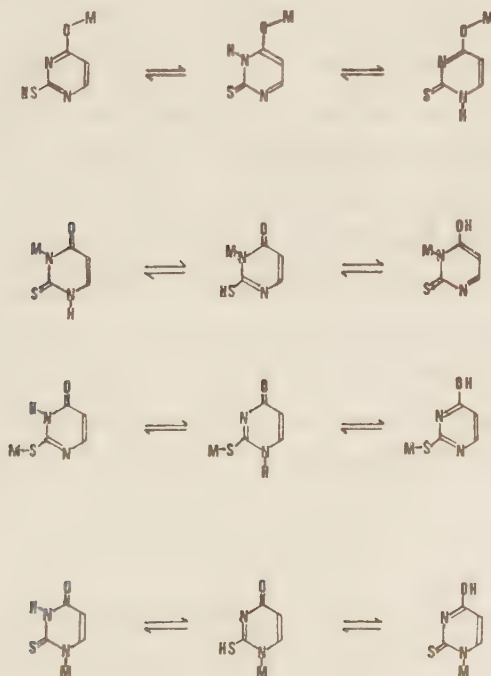
Verbindung	N(H)	C(8)H	C(8)H
6-Mercaptopurin ^{a)}	500 ^{b)}	513	504
<u>2</u>	862 ^{c)}	554	516
<u>13</u>	678	542	522

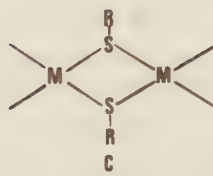
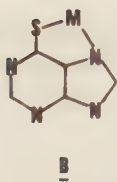
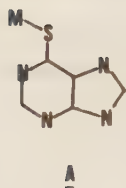
a) Zuordnung nach ²⁴⁵⁾

b) sehr breit

c) breit

Abb. 19 Mögliche Bindungsisomerie und Tautomerie des Monoanions von 2-Thiouracil



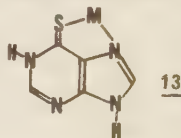


R = Purin

(Die N(H)-Bindungen sind hier nicht berücksichtigt)

Die Verbindungen 5, 41 und 54 können dem Strukturtyp A und die Verbindungen 13 und 53 dem Strukturtyp B zugeordnet werden. Diese Zuordnung ergibt sich aus dem Komplexotyp dieser Metallcarbo-nylverbindungen, da unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Zusammensetzung, aus Lage und Anzahl der charakteristischen (M)CO-Banden die Zahl der durch 6-Mercaptopurin besetzten Koordinationsstellen am Zentralatom eindeutig hervorgeht.

Die für 6-Mercaptopurin in Richtung K-6-Mercaptopurinat < 41 < 53 < 54 < 5 < 6-Mercaptopurin < 13 zunehmende kurzweilige Verschiebung der intensiven Ringschwingungen bei 1600 und 1400 cm⁻¹ spiegelt die allgemein zu erwartende Elektronenverteilung wider: In K-6-Mercaptopurinat* ist die Delokalisierung der Ringelektronen am größten (ν_{Ring} : 1589, 1370 cm⁻¹ in KBr) und in 13 am geringsten (ν_{Ring} : 1620, 1418 cm⁻¹, in KBr (Tab. 33)). Koordination von neutralem 6-Mercaptopurin verursacht erwartungsgemäß eine Tieffeldverschiebung der C(2)H-, C(8)H- und N(H)-Protonen-NMR-Signale in den Verbindungen 5 und 13 (Tab. 32).



* Die Deprotonierung von 6-Mercaptopurin erfolgt am N(1)-Atom²²⁴⁾

C Experimenteller Teil

1 Vorbemerkungen

1.1 Arbeitsmethodik

Die Umsetzungen mit Metallocarbonylen werden in frisch, über geeigneten Trockenmitteln (NaBH_4 , CaH_2 , P_2O_5 , K bzw. Na) destillierten Lösungsmitteln und in nachgereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen Schlenkrohre und Fritten mit angesetztem Hahn. Zur Filtration schwer abtrennbarer Verunreinigungen wird die Reaktionslösung über eine Chromatographiersäule (1x30 cm) mit entgaster Cellulose oder Kieselgel geschickt. Für photochemische Reaktionen wird ein Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 150 Original Hanau) mit wassergekühltem Tauchrohr aus Quarz verwendet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

Bei Reaktionen mit Palladium- und Platinverbindungen sind stickstoffgesättigte Lösungsmittel nicht unbedingt notwendig, doch erfordert das Arbeiten mit kleinen Mengen eine hohe Reinheit des Solvens.

1.2 Physikalische Messungen

Die physikalisch-chemischen Messungen wurden mit folgenden Geräten ausgeführt:

IR: Perkin-Elmer-Infracord Modell 137, Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325;

^1H -NMR: Varian A 60, ^{31}P -NMR: Varian HA 100, ^{13}C -NMR: Bruker HFX-90;

Leitfähigkeit: Leitfähigkeitsmessgerät der Fa. WTW Weilheim;

Mol-Massebestimmung: Mechrolab-Dampfdruckosmometer

Zersetzungspunkte: Schmelzpunktsapparate nach Tottoli (Fa. Büchi)

Anmerkung: Die Zersetzungspunkte, die wegen der allmählich eintretenden Farbveränderung nur ungenau bestimmt werden konnten, sind nicht als ein Charakteristikum einer individuellen Verbindung anzusehen; sie geben jedoch Aufschluß über die thermische Stabilität der betreffenden Verbindung. Der Zersetzungs-bereich für die Wolfram- und Mangankomplexe liegt um 100°C, die der 'Vaska'-Verbindungen bei 150-200°C.

1.3 Analysen

Die C, H, N, S-Werte der dargestellten Verbindungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des chemischen Instituts der Universität München bestimmt. Die Palladium- und Chlor-Analysen wurden vom Mikroanalytischen Labor, Dr.F.Pascher, Bonn, ausgeführt.

1.4 Ausgangsmaterialien

Die Nucleinbasen, Nucleoside, $[\text{h}^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_3]$ deuterierte Lösungsmittel, Kieselgel 40 [0.2-0.5 mm (35-70 mesh ASTM)], Cellulose für die Säulenchromatographie und Cellulose-DC-Alufoolie wurden von der Fa. Merck, Isopropylidenadenosin und Isopropylidenguanosin von der Fa. Aldrich und $[\text{M(CO)}_6]$ (M = Cr, Mo, W) von der Pressure Chemical Company bezogen.

Die hydrolyseempfindlichen Kalium- (bzw. Natriumsalze) der Nucleinbasen und Nucleoside werden durch stöchiometrische Umsetzung mit KOH (bzw. NaOH) in Wasser, Methanol oder Äthylenglykolmonomethyläther dargestellt; auf eine Isolierung der Salze wird in vielen Fällen verzichtet. Kaliumadeninat läßt sich aus DMSO

umkristallisieren.

Die Deuterierung der Nucleinbasen und Nucleoside und ihrer Salze erfolgt durch Erwärmen in D_2O .

Bei den im folgenden beschriebenen Reaktionen werden die Nucleinbasen und Nucleoside wegen der geringen Lösungsgeschwindigkeit durch Erwärmen in dem angegebenen Lösungsmittel gelöst.

Herrn cand.chem.G.Lang, Herrn cand.chem.W.Plarre und Herrn F.Philipp danke ich für experimentelle Mitarbeit, Frau Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren, Fräulein Bienlein und Herrn Mayer für die Aufnahme der 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren, Fräulein Jontczak für die Molekulargewichtsbestimmungen und Frau Moser, sowie Herrn Schönauer und Herrn Schulz für die Ausführung der Analysen. Insbesondere danke ich Herrn Priv.Doz. Dr.H.Köhler für die Aufnahme und Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren.

2 Darstellung der Carbonylmetallverbindungen mit neutralen und anionischen Nucleinbasen und Nucleosiden

2.1 Darstellung der Pentacarbonylderivate von Chrom, Molybdän und Wolfram

2.1.1 Darstellung nach dem direkten Verfahren

(Adenosin)pentacarbonylwolfram(0) (1): 2.67 g (10 mmol) Adenosin werden in 60 ml Äthylenglycol-monomethyläther zusammen mit 1.76 g (5 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in 150 ml THF nach bekannten Methoden²⁴⁵⁾ bestrahlt. Nach der Abspaltung von 5 mmol CO wird das Lösungsmittel i.Vak. zunächst bei 20°C, dann bei 60°C zur Trockene eingengt und der gelb-braune Rückstand mit THF aufgenommen. Das Filtrat wird über eine Säule mit Kieselgel oder Cellulose geschickt. Die Lösung wird weitgehend eingengt und mit Pentan versetzt. Nun frittet man den gelben Niederschlag ab und trocknet ihn 8 h bei RT i.Hochvak. Das Lösungsmittel kann jedoch nur unvollständig entfernt werden. Ausb. 20%.

Pentacarbonyl(theophyllin)wolfram(0) (2): Die Synthese erfolgt in Analogie zu der für 1 angegebenen Vorschrift.

2.1.2 Darstellung nach dem indirekten Verfahren

2.1.2.1 Neutrale Pentacarbonylmetallverbindungen

(Adenin)pentacarbonylchrom(0) (3): 1.1 g (5 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mmol CO bestrahlt²⁴⁶⁾. Zu der gelben Reaktionslösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF wird eine Lösung von 1.35 g (10 mmol) Adenin in 60 ml Äthylenglycol-monomethyläther gegeben, 2 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel i.Vak. zunächst bei 20°C, dann bei 60°C vollständig entfernt.

Der Rückstand wird mit THF aufgenommen, das Filtrat weitgehend eingeeengt und der gelbe Komplex mit Pentan gefällt.

(Adenin)pentacarbonylwolfram(0) (4): Die Vorschrift entspricht der Darstellung von 3. Das Rohprodukt (Ausb. 30%) wird in wenig DMSO gelöst; nach wenigen Tagen scheiden sich aus der konzentrierten Lösung gelbe Kristalle von 4 ab.

Pentacarbonyl(6-mercaptopurin)wolfram(0) (5): 1.76 g (5 mmol) $[W(CO)_6]$ werden in 200 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mmol CO bestrahlt. Zu dieser Reaktionslösung wird eine Lösung von 0.85 g (5 mmol) 6-Mercaptopurin in 30 ml Äthylenglycol-monomethyläther gegeben; nun zieht man das Lösungsmittel i.Hochvak. bei RT vollständig ab, nimmt das rote Öl mit Äther auf und filtriert über eine Säule mit Cellulose. Das Filtrat wird auf 20 ml Volumen eingeeengt. Man fällt das gelbe, zur Ölbildung neigende Produkt mit Pentan und trocknet es i.Hochvak.

Pentacarbonyl(purin)wolfram(0) (6): 1.05 g (3 mmol) $[W(CO)_6]$ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 3 mmol CO bestrahlt. Nun wird eine Lösung von 400 mg (3.3 mmol) Purin in 20 ml Äthylenglycolmono-methyläther zugegeben und $1\frac{1}{2}$ h bei RT gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel i.Vak. bei 20°C, dann bei 60°C vollständig ab und extrahiert den Rückstand mit viel Äther. Der Extrakt wird etwas eingeeengt und mit Pentan versetzt. Der gelb-orange-farbene Komplex fällt dabei als Öl aus. Man dekantiert das überstehende Lösungsmittel und fällt nochmals aus Äther/Pentan um. Der Niederschlag wird 8 h bei RT i.Hochvak. getrocknet; Ausb. 20-30%.

Pentacarbonyl(2-thiouracil)wolfram(0) (7): 704 mg (2 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ werden 45 min. bis zur Abspaltung von 2 mmol CO bestrahlt und anschließend mit einer Lösung von 512 mg (4 mmol) 2-Thiouracil in 150 ml THF bei RT gerührt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i.Vak. vollständig entfernt und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird über eine Säule mit Cellulose geschickt und die Lösung bis zur beginnenden Trübung eingeeengt. Nach 2 d bei -20°C wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und 8 h bei RT i.Hochvak. getrocknet. Ausb. 20%.

2.1.2.2 Pentacarbonylmetallate

Tetraphenylarsonium-(adeninato)pentacarbonylwolfram(0) (8): 1.05 g (3 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in 100 ml THF werden nach der photochemischen Abspaltung von 3 mmol CO mit 4 mmol Natriumadeninat in 40 ml Methanol 2 h bei RT gerührt. Nun wird zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung mit 1.25 g (3 mmol) Tetraphenylarsoniumchlorid versetzt. Es fällt ein gelber, klebriger Niederschlag aus, der abzentrifugiert und mehrmals mit Wasser nachgewaschen wird. Nach Umfällen aus Methylenchlorid/Diäthyläther wird 8 h bei RT getrocknet. Ausb. 20%.

Tetraphenylarsonium-pentacarbonyl(purinato)wolfram(0) (9):

Zur Darstellung s. Verb. 8; 9 ist in Methylenchlorid, Äthanol und THF löslich.

Tetraphenylarsonium-pentacarbonyl(theophyllinato)wolfram(0) (10): Zur Darstellung siehe 8; 10 kann aus Methylenchlorid mit Äther umgefällt werden.

Tetraphenylarsonium-pentacarbonyl(xanthinato)wolframat(0) (11):

Zur Darstellung siehe 8; Natriumxanthinat wird durch Auflösen von Xanthin in Natronlauge und anschließendem Ausfällen mit CO_2 -Gas erhalten²⁴⁷⁾. 11 kann aus Methylenchlorid mit Äther ausgefällt werden; nach anfänglicher Ölbildung scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab.

Tetraphenylarsonium-pentacarbonyl(2-thiouracilato)wolframat(0)

(12): Die Verbindung fällt bei Zusatz von Tetraphenylarsoniumchlorid zu einer alkalischen Lösung von 7 als gelber, klebriger Niederschlag aus. Das Produkt wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und 8 h bei RT i.Hochvak. getrocknet.

2.2 Darstellung von Tetracarbonyl(6-mercaptopurin)wolfram(0)

(13): 1.76 g (5 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und 0.85 g (5 mmol) 6-Mercaptopurin werden in 40 ml Äthylenglycol-monomethyläther 1-1½ h auf 100-120°C bis zur Abspaltung von 10 mmol CO-Gas (250 ml CO-Gas) erhitzt. Nun engt man die rote Lösung zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit Äther auf und filtriert über eine Säule mit Cellulose. Das Filtrat wird unter reduziertem Druck weitgehend eingeengt. Man fällt das rote Produkt mit Pentan aus und trocknet i.Hochvak. mehrere Stunden. Ausb. 55%. 13 ist in Äther, THF, Methanol und DMSO, nicht aber in Benzol und Petroläther löslich.

2.3 Darstellung der Tricarbonylmetallverbindungen

2.3.1 Bis(adenin)bromotricarbonylmangan(I) (14): 275 mg (1 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]^{248)}$ und 540 mg (4 mmol) Adenin werden in 50 ml Äthylenglycol-monomethyläther 1 h auf 100°C bis zur Abspaltung von 2 mmol CO erhitzt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. vollständig ab-

gezogen und der Rückstand mit 50 ml THF aufgenommen. Man filtriert ab, engt das Filtrat weitgehend ein und fällt das gelb-orange Produkt mit Pentan aus.

Eigenschaften: Lichtempfindlich, löslich in THF, Methanol und Methylenchlorid; in Lösung wenig stabil.

2.5.2 Tricarbonylverbindungen von Molybdän und Wolfram

Tetraphenylarsonium-(adeninato)(äthylendiamin)tricarbonylmolybdat(0) (15): 268 mg (1 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{en}]^{249}$ und 520 mg (3 mmol) Kaliumadeninat werden in 20 ml Äthylenglycol-monomethyläther auf 110°C erhitzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und abfiltriert. Nun versetzt man das Filtrat mit 418 mg (1 mmol) Tetraphenylarsonium-chlorid. Der gelbe Niederschlag wird nach Waschen mit Wasser 8 h i.Hochvak. getrocknet. Ausb. 30%.

Analog werden folgende Verbindungen dargestellt:

Tetraphenylarsonium-(adeninato)(äthylendiamin)tricarbonylwolfram(0) (16): (Farbe: gelb)

Tetraphenylarsonium-(äthylendiamin)tricarbonyl(guaninato)-molybdat(0) (17) (Farbe: gelb)

Tetraphenylarsonium-(äthylendiamin)tricarbonyl(theophyllinato)-molybdat(0) (18) (Farbe: gelb)

2.4 Darstellung der Dicarbonylmetallverbindungen

2.4.1 Dicarbonylmanganverbindungen

(Adenin)dicarbonyl(h^5 -methyleyclopentadienyl)mangan(0) (19): 676 mg (5 mmol) Adenin in 80 ml Äthylenglycol-monomethyläther werden zusammen mit 0.3 ml (2 mmol) $[\text{h}^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]$ in 120 ml

THF bestrahlt. Nach Abspaltung von 2 mmol CO wird das Lösungsmittel i.Vak. vollständig abgezogen, der Rückstand mit THF aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wird teilweise eingeeengt und mit Pentan versetzt, wobei nach kurzer Zeit das gelborangefarbene Produkt ausfällt, das nochmals aus THF/Pentan umgefällt wird. Beim Trocknen i.Hochvak. (8 h) läßt sich das Lösungsmittel nur unvollständig entfernen. Ausb. 20%. (Anmerkung: Bei den einzelnen Arbeitsschritten ist auf absoluten Luftausschluß zu achten).

(Adenosin)dicarbonyl(h⁵-methylcyclopentadienyl)mangan(0) (20):
Versuchsbeschreibung siehe Verb. 19; abweichend davon werden 1.34 g (5 mmol) Adenosin in 30 ml Äthylenglycol-monomethyläther eingesetzt. Eigenschaften: Der orange-farbene Komplex ist in Festsubstanz und besonders in Lösung luftempfindlich.

Dicarbonyl(coffein)(h⁵-methylcyclopentadienyl)mangan(0) (21)
und Dicarbonyl(h⁵-methylcyclopentadienyl)(theophyllin)mangan(0)
(22): Versuchsbeschreibung s. Verb. 19; die instabilen Produkte konnten nicht rein dargestellt werden.

2.4.2 Dicarbonylchloro(2',3'-O-isopropylidenguanosin)rhodium(I) (23): Eine Lösung von 130 mg (0.3 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{250}$ und 323 mg (1 mmol) 2',3'-O-Isopropylidenguanosin in 70 ml Methanol wird 12 h bei RT gerührt; anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in 4 ml THF aufgenommen, die schwer filtrierbare Lösung in N₂-Atmosphäre zentrifugiert und das klare Filtrat mit Pentan versetzt. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der 8 h bei 20°C i.Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 55%.

Eigenschaften: löslich in Methylenchlorid, Methanol, THF;
unlöslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther;
23 ist in Lösung besonders oxidationsempfindlich.

2.5 Darstellung der Monocarbonylmetallverbindungen

2.5.1 Verbindungen des 'Vaska'-Typs $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$

Allgemeine Vorschrift:

3 mmol Nucleinbase (bzw. Nucleosid) und 3 mmol Kaliumhydroxid werden in 10 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.5 mmol $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]^{251)}$ bzw. $[\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2]^{252)}$ in 40 ml THF vereinigt. Man rührt 2 d bei RT und zieht anschließend bei 20°C nur das THF i.Vak. ab. Aus der zurückbleibenden, wäßrigen Phase fällt ein gelber, zum Teil öligler Niederschlag, der mehrmals mit Wasser gewaschen und 1 d bei RT i.Hochvak. getrocknet wird.
Ausb. 70 - 80%.

Allgemeine Eigenschaften: Die Iridiumverbindungen addieren in Lösung und in festem Zustand Sauerstoff. In chlorierten Lösungsmitteln tritt nach längerem Stehen Abspaltung des heterocyclischen Liganden ein. Gealterte Verbindungen zeigen eine schlechtere Löslichkeit als frisch dargestellte Proben.

(Adeninato)carbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I) (24):

Löslich in THF, weniger löslich in Äthanol, Benzol, DMSO, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Carbonyl(cytosinato)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (25):

Der gelbe Komplex löst sich in DMSO mit tieferer Farbe.

Carbonyl(guaninato)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (26)

Etwas löslich in Methanol, DMSO und Chloroform; nur unvollständige Deuterierung der NH_2 -Gruppe mit $\text{MeOD}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

Carbonyl(guanosinato)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (27)

Etwas löslich in Methanol, DMSO und Chloroform; beginnende Zers. bei 150°C .

Carbonyl(hypoxanthinato)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (28)

Carbonyl(inosinato)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (29)

Das ölige Produkt wird aus einer filtrierten CH_2Cl_2 -Lösung unter Zusatz von etwas Triphenylphosphin mit Pentan umgefällt.

Carbonyl(purinato)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (30)

Etwas löslich in Benzol und Chloroform.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(theophyllinato)iridium(I) (31)

Etwas löslich in Benzol und Chloroform.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(thyminato)iridium(I) (32)

Carbonylbis(triphenylphosphin)(uracilato)iridium(I) (33)

Carbonylbis(triphenylphosphin)(uridinato)iridium(I) (34)

Carbonylbis(triphenylphosphin)(xanthinato)iridium(I) (35)

Abweichend von obiger Vorschrift wird das nach Balke²⁴⁷⁾ dargestellte Natriumxanthinat eingesetzt.

(Adeninato)carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I) (36)

Etwas löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Carbonyl(cytosinato)bis(triphenylphosphin)rhodium(I) (37)

Löslich in Methanol, Methylenchlorid, Chloroform

Carbonyl(guaninato)bis(triphenylphosphin)rhodium(I) (38)

Zers. ab 230°C

Carbonyl(guanosinato)bis(triphenylphosphin)rhodium(I) (39)

Löslich in Methylenchlorid und Chloroform, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Carbonyl(inosinato)bis(triphenylphosphin)rhodium(I) (40)

Löslich in DMSO, unlöslich in Äther.

Carbonyl(6-mercaptopurinato)bis(triphenylphosphin)-rhodium(I) (41)

Carbonylbis(triphenylphosphin)(purinato)rhodium(I) (42)

Löslich in Benzol, Methanol, Methylenchlorid, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(theobrominato)rhodium(I) (43)

Löslich in Äthylenglycolmonomethyläther; gelbe Kristalle aus DMSO.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(theophyllinato)rhodium(I) (44)

Das anfallende Öl wird aus THF mit Pentan umgefällt, unter Zugabe einer geringen Menge von Triphenylphosphin.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(2-thiouracilato)rhodium(I) (45)

Carbonylbis(triphenylphosphin)(thyminato)rhodium(I) (46)

Nach Auflösen in DMSO und Übersichten mit Petroläther bilden sich nach wenigen Tagen gelbe Kristalle aus.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(uracilato)rhodium(I) (47)

Carbonylbis(triphenylphosphin)(uridinato)rhodium(I) (48)

Carbonylbis(triphenylphosphin)(xanthinato)rhodium(I) (49)

abweichend von obiger Vorschrift wird das nach Balke²⁴⁷⁾
dargestellte Adenosinxanthinat eingesetzt.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(xanthosinato)rhodium(I) (50)

2.5.2 Darstellung von (Adeninato)carbonylbis(tributylphosphin)-
rhodium(I) (51) aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ₂

195 mg (0,5 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ²⁵⁰⁾ in 20 ml Methanol werden mit
0,5 ml (2 mmol) Tributylphosphin versetzt und mit einer Lösung
von 690 mg (4 mmol) Kaliumadeninat (s.S.115) in 60 ml Methanol
1 d bei RT gerührt. Nun zieht man das Lösungsmittel unter redu-
ziertem Druck ab und wäscht das gelbe Produkt mehrmals mit ver-
dünnter Kalilauge, dann mit Wasser bis das Waschfiltrat neutral
ist. Das Produkt wird über P_2O_5 1 d i.Hochvak. getrocknet.
1 ist in Chloroform und DMSO löslich.

2.6 Darstellung der Hydrido-Komplexe 52-54

Carbonylhydridobis(tributylphosphin)(2-thiouracilato)iri-
dium(III) (52): 256 mg (2 mmol) 2-Thiouracil und 120 mg (3 mmol)
Natriumhydroxid werden in 10 ml Wasser gelöst und mit einer Lö-
sung von 390 mg (0.5 mmol) $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ²⁵¹⁾ in 50 ml THF ver-
setzt. Man rührt 12 h bei RT, engt das Reaktionsvolumen teilwei-
se ein und fällt den gelben Komplex mit Wasser aus. Nach dem Wa-
schen mit H_2O wird 8 h bei RT i.Hochvak. getrocknet. Ausb. 70%.
Etwas in Chloroform löslich.

Carbonylhydrido(6-mercaptopurinato)bis(triphenylphosphin)-
iridium(III) (53)

Methode a): 340 mg (2 mmol) 6-Mercaptopurin und 120 mg (2 mmol) Kaliumhydroxid werden in 10 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 585 mg (0.75 mmol) $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]^{251}$ in 50 ml THF vereinigt. Man rührt die Reaktionslösung 20 h bei RT und destilliert das THF unter vermindertem Druck ab. In der zurückbleibenden wässrigen Phase fällt ein klebriger Niederschlag aus. Man dekantiert die überstehende Lösung ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und trocknet das gelbe Produkt 1 d i.Hochvak. (Etwas löslich in Chloroform)

Methode b): 54 wird in verdünnter Kalilauge aufgenommen und 2 h bei RT gerührt. Nun filtriert man ab, wäscht den gelben Rückstand mit Wasser und trocknet 1 d i.Hochvak. (Ausb. 90%).

Carbonylhydridobis(6-mercaptopurinato)bis(triphenylphosphin)-
iridium(III) (54): 255 mg (1.5 mmol) 6-Mercaptopurin und 600 g (0.77 mmol) $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]^{251}$ werden in 120 ml THF gelöst. Nach 12 h ist ein schwach-gelber Niederschlag, der neben 54 auch $[\text{IrHCl}_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$ enthält, ausgefallen. Nach Einengen des Filtrats fällt bei -20°C ein weiterer Niederschlag von 54 aus, der mit wenig THF gewaschen und 8 h i.Vak. getrocknet wird. Rohausb. 40-50%.

Reaktion von 2-Thiouracil mit $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$

256 mg (2 mmol) Thiouracil werden in 100 ml siedendem THF gelöst. Zu der erkalteten und filtrierten Lösung werden 390 mg (0.5 mmol) $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]^{251}$ gegeben und 2 d bei RT gerührt. Zuweilen entsteht ein Niederschlag, der aus $[\text{IrHCl}_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$ und einem decarboxyliertem Iridium-Thiouracil-Komplex besteht. Man filtriert ab

und engt das Filtrat zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen, von überschüssigem Thiouracil abfiltriert (Thiouracil ist in CHCl_3 unlöslich) und das Filtrat eingengt. Bei der Reinigung des Rohprodukts durch Umfallen aus THF mit Petroläther oder durch chromatographische Trennung mit Benzol als Elutionsmittel wird die teilweise Abspaltung von 2-Thiouracil beobachtet.

3 Darstellung der Palladium- und Platinkomplexe mit Nucleinbasen und Nucleosiden

3.1 Darstellung der einkernigen Palladium- und Platinkomplexe

Bis(adeninato)bis(tributylphosphin)platin(II) (55): 676 mg (5 mmol) Adenin und 200 mg (5 mmol) Natriumhydroxid werden in Äthanol gelöst und mit einer äthanolischen Lösung von 670 mg (1 mmol) $\text{cis-[Pt(PBu}_3)_3\text{Cl}_2]$ ²⁵³⁾ versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine Trübung der Reaktionslösung ein. Man rührt noch mehrere Stunden bei RT, filtriert den farblosen Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser und Alkohol nach. Das Produkt wird i.Hochvak. über Phosphorpentoxid 1 d getrocknet.

Ausb. 70%. Löslich in DMSO und HMPT, schwer löslich in Wasser, Aceton, Methylenchlorid, DMF, Benzol und diglyme.

Bis(tributylphosphin)bis(theophyllinato)platin(II) (56):

450 mg (2.5 mmol) Theophyllin und 140 mg (2.5 mmol) Kaliumhydroxid in 60 ml Methanol werden mit 500 mg (0.75 mmol) $\text{cis-[Pt(PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ ²⁵³⁾ versetzt. Man rührt nun 24 h bei RT, zieht das Lösungsmittel i.Vak. ab und wäscht den farblosen Rückstand mehrmals mit Wasser nach. Ausb. 60%.

[1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan]bis(theophyllinato)platin(II) (57): 900 mg (5 mmol) Theophyllin und 280 mg (5 mmol) Kaliumhydroxid in 150 ml Methanol werden mit 332 mg (0.5 mmol) Dichloro[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]platin(II)²⁵⁴ in 20 ml Methylenchlorid 5 d gerührt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. vollständig abgezogen, der farblose Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und 1 d i.Hochvak. getrocknet. Ausb. 50%.

Bis(adeninato)bis(tributylphosphin)palladium(II) (58):

Methode a): 1.35 g (10 mmol) Adenin und 560 mg (10 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser werden mit einer Lösung von 582 mg (1 mmol) $\text{trans-[Pd(PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ ²⁵⁵ in 20 ml THF versetzt. Nach 1-2 h beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen; man rührt noch weitere 10 h bis die anfangs gelbe Reaktionslösung vollständig entfärbt ist, filtriert und wäscht das farblose Produkt mit verdünnter Kalilauge und Wasser. Ausb. 60%. 58 läßt sich aus heißem Äthanol oder Methanol umkristallisieren; die durchsichtigen Kristalle zerfallen beim Trocknen i.Hochvak. Löslich in DMSO, etwas löslich in Chloroform.

Methode b): 270 ml (2 mmol) Adenin und 112 mg (2 mmol) Kaliumhydroxid werden in 50 ml MeOH gelöst und mit 700 mg (0.73 mmol) 70 und 300 mg (1.5 mmol) Tributylphosphin versetzt. Nach 5 d Rühren ist die gelbe Reaktionslösung entfärbt. Man filtriert den farblosen Niederschlag ab, wäscht mit verdünnter Kalilauge und Wasser und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 75%.

Bis(guaninato)bis(tributylphosphin)palladium(II) (59): 453 mg (3 mmol) Guanin und 168 mg (3 mmol) Kaliumhydroxid werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 290 mg (0.5 mmol) $\text{trans-[Pd(PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ ²⁵⁵

in 30 ml Methanol 2 d bei RT gerührt. Man engt die Reaktionslösung teilweise ein und fällt das farblose Reaktionsprodukt mit Wasser. Man wäscht gründlich mit Wasser und trocknet i.Hochvak. über P_2O_5 . Ausb. 50%.

Bis(guanosinato)bis(tributylphosphin)palladium(II) (60): 850 mg (3 mmol) Guanosin und 280 mg (5 mmol) Kaliumhydroxid werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 582 mg (1 mmol) $trans-[Pd(PBu_3)_2Cl_2]^{255)}$ in 20 ml Methanol versetzt. Nach 1-2 h beginnt ein Niederschlag auszufallen. Man rührt noch 12 h bei RT und filtriert das schwach gelb gefärbte Produkt ab. Nach dem gründlichen Waschen mit Wasser wird aus Methanol umkristallisiert. Rohausb. 75%. Löslich in DMSO.

Deuterierung von 60: 90 mg Guanosin und 20 mg KOH werden in 2 ml D_2O in Stickstoffatmosphere 30 min auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die wässrige Lösung mit einer Lösung von 60 mg $trans-[Pd(PBu_3)_2Cl_2]^{255)}$ in 5 ml CH_3OD vereinigt und 2 d bei RT gerührt. Man frittet den schwach gelben Niederschlag ab und trocknet i.Hochvak.

Bis(tributylphosphin)bis(theophyllinato)palladium(II) (61): 291 mg (0.5 mmol) $trans-[Pd(PBu_3)_2Cl_2]^{255)}$ in 25 ml Äthanol und 600 mg (3 mmol) Natriumtheophyllinat (s.S.115) in 40 ml Methanol werden zusammen 1 d bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung eingeeengt und der Rückstand mehrmals mit Kalilauge und Wasser gewaschen. Das farblose Produkt wird durch Umfällen aus Äthanol bei $-20^\circ C$ gereinigt. (Ausb. 55%).

Bis(inosinato)bis(triphenylphosphin)palladium(II) (62): 1.34 g (5 mmol) Inosin werden in 10 ml 0.5 n Kalilauge gelöst und mit 690 mg (1.2 mmol) $\text{trans-[Pd(PBu}_3)_2\text{Cl}]^{255)}$ in 30 ml Methanol 2 d bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mehrere Male mit Wasser gewaschen. Das gelbe Produkt wird 8 h i.Hochvak. getrocknet. Löslich in DMSO, schwerlöslich in Aceton, Benzol und Chloroform. (Ausb. 90%).

Bis(cytosinato)bis(tributylphosphin)palladium(II) (63): 335 mg (3 mmol) Cytosin werden in 9 ml 0.34 n Kalilauge gelöst und mit 415 mg (0.71 mmol) $\text{trans-[Pd(PBu}_3)_2\text{Cl}_2]^{255)}$ in 20 ml Methanol 2 d bei RT gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und 1 d i.Hochvak. getrocknet. (Ausb. 88%). Löslich in DMSO, schwerlöslich in Methanol, Aceton, Benzol und Chloroform.

Bis(tributylphosphin)bis(thyminato)palladium(II) (64): 378 mg (3 mmol) Thymin und 168 mg (3 mmol) KOH werden in 10 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 415 mg (0.71 mmol) $\text{trans-[Pd(PBu}_3)_2\text{Cl}_2]^{255)}$ in 20 ml Methanol 3 d bei RT gerührt. Das farblose Produkt wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und 1 d i.Hochvak. getrocknet. (Ausb. 80%). Wenig löslich in DMSO.

Bis(tributylphosphin)bis(uridinato)palladium(II) (65): 735 mg (3 mmol) Uridin und 168 mg (3 mmol) Kaliumhydroxid werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 415 mg (0.71 mmol) $\text{trans-[Pd(PBu}_3)_2\text{Cl}_2]^{255)}$ in 25 ml Methanol 2 d bei RT gerührt. Nun wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und der Rückstand mehrere Male mit Wasser gewaschen. Das schwach gelbe Produkt wird aus Methanol mit Wasser umgefällt. (Ausb. 65%). Löslich in Methanol und DMSO, nicht löslich in Aceton.

Bis(tributylphosphin)bis(uracilato)palladium(II) (66): 335 mg (3 mmol) Uracil und 168 mg (3 mmol) Kaliumhydroxid werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 415 mg (0.71 mmol) trans-[Pd(PBu₃)₂Cl₂] ²⁵⁵ in 20 ml Methanol 3 d bei RT gerührt. Das farblose Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet. (Ausb. 85%). Schwer löslich in Wasser, DMSO, Methanol, Benzol, Aceton und Chloroform

Äthylendiaminbis(theophyllinato)platin(II) (67): 163 mg (0.5 mmol) Äthylendiamindichloroplatin(II) ²⁵⁶ und 1.01 g (5 mmol) Natriumtheophyllinat (s.S.) werden in 150 ml Wasser suspendiert. Nach 2 d ist eine klare Lösung entstanden. Nun zieht man das Lösungsmittel weitgehend ab und filtriert den farblosen Niederschlag. Nach Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser wird i.Hochvak. getrocknet. (Ausb. 40%). [PtCl₂] reagiert in Methanol nicht mit Natriumtheophyllinat.

3.2 Darstellung der mehrkernigen Palladium- und Platinkomplexe

3.2.1 Reaktion von [P-n-Bu₃MCl₂]₂ (M=Pd,Pt) mit Adenin

Bis(adeninato)hexachlorotetrakis(tributylphosphin)tetrapalladium(II) (68):

Methode A: 760 mg (1 mmol) [P-n-Bu₃PdCl₂]₂ ²⁵⁷ und 270 mg (2 mmol) Adenin werden in 30 ml Äthylenglycol-monomethyläther 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 50°C i.Vak. vollständig entfernt und der Rückstand mit 15 ml THF aufgenommen. Das Filtrat wird auf 3 ml eingeeengt und mit 1 ml Pentan überschichtet. Nach 4 d scheidet sich bei -20°C ein gelber Niederschlag ab, der mit wenig Pentan gewaschen wird. Die Ausbeute kann durch vollständiges Einengen der Mutterlauge auf 90% erhöht werden. 68 löst

sich gut in polaren organischen, weniger gut in unpolaren Lösungsmitteln.

Methode B: 200 mg (0.21 mmol) 70 und 160 mg (0.21 mmol) $[P-n-Bu_3PdCl_2]_2$ ²⁵⁷⁾ werden in 15 ml Chloroform 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 2 ml Octan versetzt, 68 durch Vertreiben des Chloroforms im Stickstoffstrom ausgefällt und i.Hochvak. getrocknet. Ausb. 90%.

Bis(adeninato)hexachlorotetrakis(tributylphosphin)tetraplatin(II) (69): 270 mg (2 mmol) Adenin werden in 40 ml Äthylenglycolmonomethyläther gelöst und mit 940 mg (1 mmol) $[P-n-Bu_3PtCl_2]_2$ ²⁵⁸⁾ 2-3 d bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. bei 50°C vollständig abgezogen und der Rückstand mit wenig THF aufgenommen. Man filtriert von Adeninhydrochlorid ab, engt das Filtrat auf 3 ml ein und überschichtet vorsichtig mit Pentan. Das gelbe, leicht zur Ölbildung neigende Produkt wird filtriert und 1 d i.Hochvak. getrocknet. Ausb. 80%. Löslich in polaren organischen Lösungsmitteln.

3.2.1.1 Reaktionen von 68 und 69 mit tertiären Phosphinen

100 mg (0.06 mmol) 68 werden in 5 ml THF gelöst und mit 0.03 ml (0.12 mmol) Tributylphosphin 1 d bei RT gerührt. Nun zieht man das Lösungsmittel ab und extrahiert den gelben Rückstand mehrmals mit Pentan. Das Filtrat wird weitgehendeingeengt und zur Kristallisation von $trans-[Pd(PBu_3)_2Cl_2]$ bei -20°C aufbewahrt. Ausb. 60 mg (0.1 mmol).

Der in Pentan nicht lösliche Rückstand kristallisiert in 0.5 ml Methanol bei -20°C aus. Dieses Produkt ist nach Analyse und IR-Spektrum mit Verb. 70 identisch. Ausb. 40 mg (0.04 mmol).

Reaktion von 68 mit Triphenylphosphin

300 mg (0.17 mmol) 68 und 90 mg (0.34 mmol) Triphenylphosphin werden in 5 ml Aceton gelöst und mehrere Stunden bei RT gerührt. Man filtriert den gelben Niederschlag (A) ab, wäscht mit Aceton und engt das Filtrat zur Trockene ein. Der gelbe, ölige Rückstand, der in THF löslich ist, wird DC-chromatographisch (Adsorbens/Cellulose) mit Petroläther als Elutionsmittel in zwei Zonen aufgetrennt. Die obere Zone mit $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ wird von der Dünnschichtplatte mit THF herausgelöst und nach Abziehen des Lösungsmittels i.Hochvak. getrocknet. (Die untere Zone wurde verworfen.)

Der gelbe Niederschlag (A) wird in 50 ml Benzol 5 min erhitzt und von 70 abfiltriert. Das aus dem Filtrat erhältliche $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ kann säulenchromatographisch (Adsorbens: Cellulose) mit einem Lösungsmittelgemisch Benzol/Petroläther = 1:1 als Elutionsmittel gereinigt werden.

Reaktion von 69 mit Tributylphosphin

230 mg (0.11 mmol) 69 und 44 mg (0.22 mmol) Tributylphosphin werden in 5 ml THF gelöst und 2 d bei RT gerührt. Man zieht das Lösungsmittel vollständig ab, nimmt den Rückstand mit Pentan auf und läßt die Suspension mehrere Tage stehen; man filtriert das unlösliche Rohprodukt 72 (Ausb. 0.09 mmol) ab und engt das $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ enthaltende Filtrat zur Trockene ein. (Rohausbeute 0.15 mmol). 72 und $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ werden jeweils aus Äthanol umkristallisiert.

3.2.2 Reaktion von $[P\text{-}n\text{-}Bu_3MCl_2]_2$ ($M=Pd,Pt$) mit Kaliumadeninat

Bis(adeninato)dichlorobis(tributylphosphin)dipalladium(II) (70)

270 mg (2 mmol) Adenin und 115 mg (2 mmol) Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol werden mit 760 mg (1 mmol) $[P\text{-}n\text{-}Bu_3PdCl_2]_2$ ²⁵⁷ kurze Zeit bei RT gerührt. Anschließend wird die klare Reaktionslösung 4 d bei $-20^{\circ}C$ aufbewahrt. Die anfallenden gelben Kristalle werden mit wenig Methanol gewaschen. Ausb. 50%. Zur Verbesserung der Ausbeute wird die Mutterlauge zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Wasser und Methanol gewaschen (Gesamt-Ausbeute 90%).

Tetrakis(adeninato)bis(tributylphosphin)dipalladium(II) (71)

Methode A: 810 mg (6 mmol) Adenin und 340 mg (6 mmol) Kaliumhydroxid in 80 ml Methanol werden zusammen mit 760 mg (1 mmol) $[P\text{-}n\text{-}Bu_3PdCl_2]_2$ ²⁵⁷ bei RT gerührt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der schwach-gelb gefärbte Rückstand mit Wasser mehrmals gewaschen und i.Hochvak. 1 d getrocknet. Ausb. 70%.

Methode B: 405 mg (3 mmol) Adenin und 168 mg (3 mmol) Kaliumhydroxid werden in 100 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 478 mg (0,5 mmol) 70 in 50 ml Methanol 2 d bei RT gerührt. Nun engt man die Reaktionslösung weitgehend ein und fällen das schwach-gelb gefärbte Produkt mit verdünnter, wässriger Kalilauge aus. Mehrmaliges Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator über P_2O_5 . Ausb. 80%. Etwas löslich in Methanol und DMSO.

Bis(adeninato)dichlorobis(tributylphosphin)diplatin(II) (72)

300 mg (2.25 mmol) Adenin und 168 mg (3 mmol) Kaliumhydroxid werden in 150 ml Methanol gelöst und mit 937 mg (1 mmol) $[P\text{-}n\text{-Bu}_3PtCl_2]_2^{258)}$ 2 d bei RT gerührt. Nun engt man die Reaktionslösung zur Trockene ein, wäscht das farblose Produkt mehrmals mit Wasser und trocknet es im Exsikkator über P_2O_5 .
Ausb. 90%. Löslich in Methanol.

Darstellung der Verbindungen 73-77

Allgemeine Darstellungsmethode: 1 mmol Nucleinbase bzw. Nucleosid und 1 mmol Kaliumhydroxid werden in 5 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.5 mmol $[P\text{-}n\text{-Bu}_3PdCl_2]_2^{257)}$ in 25 ml Methanol 6 d bei RT gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.
Ausb. 80%.

Nach dieser Vorschrift werden folgende Verbindungen dargestellt:

Dichlorobis(tributylphosphin)bis(uracilato)dipalladium(II) (73)

Dichlorobis(tributylphosphin)bis(thyminato)dipalladium(II) (74)

Dichlorobis(cytosinato)bis(tributylphosphin)dipalladium(II) (75)

Dichlorobis(guanosinato)bis(tributylphosphin)dipalladium(II) (77)

Dichlorobis(inosinato)bis(tributylphosphin)dipalladium(II) (76)

270 mg (1 mmol) Inosin, 56 mg (1 mmol) Kaliumhydroxid und 380 mg (0.5 mmol) $[P\text{-}n\text{-Bu}_3PdCl_2]_2^{257)}$ werden in 30 ml Äthylenglycolmonomethyläther gelöst und 3 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird i.Hochvak. bei $40^\circ C$ abdestilliert, der Rückstand mit Aceton aufgenommen und das auf wenige ml eingeeengte Filtrat mit Pentan versetzt. Das schwach-gelbe Produkt wird filtriert und i.Hochvak. getrocknet. Ausb. 80%.

3.2.2.1 Reaktion der dimeren Adeninatverbindung mit Tributylphosphin

Reaktion von 70 mit Tributylphosphin

717 mg (0.75 mmol) 70 und 303 mg (1.5 mmol) Tributylphosphin werden in 10 ml THF gelöst und 3 d bei RT gerührt. Man filtriert den farblosen Niederschlag 58 ab (Ausb. 100 mg) und engt das Filtrat zur Trockene ein. Der gelbe, ölige Rückstand wird mit Pentan, Äther und THF als Elutionsmittel in der angegebenen Reihenfolge chromatographiert (Säulenfüllung: Cellulose). Die Pentanfraktion wird eingeengt und $\text{trans-[Pd(PBu}_3)_2\text{Cl}_2]$ durch Abdestillieren des wachsartigen hygroskopischen Tributylphosphinoxids bei 80°C i.Hochvak. gereinigt (Ausb. 60 mg).

Die THF-Fraktion enthält nicht umgesetztes Ausgangsmaterial; die Ätherfraktion konnte bisher noch nicht näher charakterisiert werden.

3.2.2.2 Reaktion der dimeren Adeninatverbindungen mit $[\text{P-n-Bu}_3\text{MCl}_2]_2$

Bis(adeninato)hexachlorotetrakis(tributylphosphin)dipalladium(II)-diplatin(II) 78 und 79

0.5 mmol 70 (bzw. 72) und 0.5 mmol $[\text{P-n-Bu}_3\text{PtCl}_2]_2^{258}$ (bzw. $[\text{P-n-Bu}_3\text{PdCl}_2]_2^{257}$) werden in 10 ml THF 3 d bei RT gerührt. Die Lösung wird mit 2 ml Oktan versetzt und 78 (bzw. 79) durch Vertreiben von THF im Stickstoffstrom ausgefällt. (Bei Ölbildung nochmals aus THF/Oktan umfällen). Ausb. 50%.

3.2.3 Reaktion von $[P\text{-}n\text{-}Bu_3MCl_2]_2$ ($M=Pd, Pt$) mit Adenosin

(Adenosin)tetrachlorobis(tributylphosphin)dipalladium(II) (80)

800 mg (3 mmol) Adenosin und 380 mg (0.5 mmol) $[P\text{-}n\text{-}Bu_3PdCl_2]_2$ ²⁵⁷⁾

in 40 ml Äthylenglycol-monomethyläther werden bei RT gerührt.

Nach 48 h wird das Lösungsmittel bei 60°C i.Vak. entfernt und

der Rückstand mit 30 ml Äther extrahiert. Nun wird die ätheri-

sche Lösung eingeeengt und mit Pentan gefällt. Der gelbe Komplex

wird 8 h i.Vak. getrocknet. Ausb. 90%. Löslich in Aceton und

THF.

(Adenosin)tetrachlorobis(tributylphosphin)diplatin(II) (81)

Die Darstellung erfolgt analog wie für 80.

(2',3'-O-Isopropylidenadenosin)tetrachlorobis(tributylphosphin)-
diplatin(II) (82)

307 mg (1 mmol) 2',3'-O-Isopropylidenadenosin und 937 mg (1 mmol)

$[P\text{-}n\text{-}Bu_3PtCl_2]_2$ ²⁵⁸⁾ werden in 5 ml Äther 1 d bei RT gerührt. Das

ölige, gelbe Produkt wird mit Pentan gefällt, mehrmals mit heis-

sem Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ausb. 90%. Löslich in THF und Aceton.

4 Darstellung von Bis(1,3,7,9-tetramethylxanthinium-8-yl)-
quecksilber(II)perchlorat (83)

2.0 g (6.5 mmol) 1,3,7,9-Tetramethylxanthiniumperchlorat²⁵⁹⁾ und

1.0 g (3.15 mmol) Quecksilber(II)acetat werden in 5 ml DMSO auf

80°C erhitzt. Nach 15 min wird das Lösungsmittel vollständig i.Vak.

abgezogen und der Rückstand aus wenig heißem Wasser umkristalli-

siert. Farblose Nadeln; Ausb. 40%.

Tab.34 Analysen der dargestellten Verbindungen

Verb.	Summenformel	ber. Mol-Masse ^{a)} gef.	C	H	N	Zers. (°C)
<u>1</u>	WC ₁₅ H ₁₃ N ₅ O ₉ ·0,3 THF	591,2	31,75 32,34	2,53 3,23	11,43 11,63	
<u>2</u>	WC ₁₂ H ₈ N ₄ O ₇	504,1	28,59 30,10	1,60 2,24	11,12 10,96	170
<u>4</u>	WC ₁₀ H ₅ N ₅ O ₅ ·1,25 DMSO	459,0	26,90 27,59	2,26 2,49	12,58 12,51	
<u>6</u>	WC ₁₀ H ₄ N ₄ O ₅ ·0,34 Et ₂ O	444,0	29,08 28,79	1,60 2,79	11,94 12,16	
<u>7</u>	WC ₉ H ₄ N ₂ O ₆ S·0,17 Et ₂ O	452,1 454 ^{b)}	25,05 25,08	1,20 1,26	6,03 6,04	
<u>8</u>	WAsC ₃₄ H ₂₄ N ₄ O ₅	840,7 796 ^{b)}	48,54 46,01	2,87 2,85	8,30 8,17	
<u>10</u>	WAsC ₃₆ H ₂₇ N ₄ O ₇	885,8	48,78 48,21	3,07 3,38	6,32 5,87	
<u>12</u>	WC ₉ H ₄ N ₄ O ₄ S·0,5 Et ₂ O	446,1	26,23 26,15	1,80 2,01	11,13 11,23	
<u>15</u>	MoAsC ₃₄ H ₃₂ N ₇ O ₃ ·2 H ₂ O	756,9	51,50 51,55	4,57 4,69	12,36 12,17	170
<u>17</u>	MoAsC ₃₄ H ₃₂ N ₇ O ₄ ·2 H ₂ O	772,9	50,48 49,40	4,48 4,00	12,12 12,11	
<u>18</u>	MoAsC ₃₆ H ₃₅ N ₆ O ₅ ·H ₂ O	801,9	52,72 52,83	4,55 4,73	10,25 10,15	165 ^{g)}
<u>19</u>	MnC ₁₃ H ₁₂ N ₅ O ₂	325,2	48,01 46,49	3,72 3,88	21,54 21,78	140
<u>20</u>	MnC ₁₈ H ₂₀ N ₅ O ₆ ·0,67 THF	457,3	49,12 48,01	5,05 5,06	13,86 15,52	90
<u>22</u>	RhC ₁₅ ClH ₁₇ N ₅ O ₇ ·0,75 THF	517,6	37,80 37,55	4,05 4,81	12,24 12,26	

Verb.	Summenformel	ber. gef.	Mol-Masse ^{a)}	C	H	N
<u>24</u>	$\text{IrC}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}^0\text{P}_2$	878,9 925 _{c,e)} 1015 _{c,i)}	57,40	3,80	7,90	
<u>25</u>	$\text{IrC}_{41}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}^0\text{P}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	854,9	57,56	3,89	7,99	
<u>26</u>	$\text{IrC}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}^0\text{P}_2$	894,9	55,83	4,22	4,76	
<u>27</u>	$\text{IrC}_{47}\text{H}_{42}\text{N}_5\text{O}_6\text{P}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	1027,1	55,92	4,06	4,43	
<u>28</u>	$\text{IrC}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}^0\text{P}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	879,9	56,37	3,88	7,83	
<u>29</u>	$\text{IrC}_{42}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2$	1012,0	55,83	3,67	7,59	
<u>30</u>	$\text{IrC}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}^0\text{P}_2$	863,9 890 _{d)}	55,55	4,39	6,64	
<u>31</u>	$\text{IrC}_{44}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2$	923,9 927 _{d)}	53,69	4,29	6,07	
<u>32</u>	$\text{IrC}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_3\text{P}_2$	869,9 _{c)} 855 _{c)}	52,99	4,34	5,85	
<u>33</u>	$\text{IrC}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_3\text{P}_2$	855,9 820 _{c)}	55,01	3,80	5,71	
<u>34</u>	$\text{IrC}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	988,0	55,78	4,26	5,54	
<u>35</u>	$\text{IrC}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2$	895,9	55,69	4,26	5,32	
<u>36</u>	$\text{RhC}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}^0\text{P}_2$	789,6 _{c)} 855 _{c)}	58,39	3,85	6,48	
<u>37</u>	$\text{RhC}_{41}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	765,6	56,76	3,21	6,14	
<u>38</u>	$\text{RhC}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2$	805,6	57,20	4,04	6,06	

Verb.	Summenformel	ber. Mol-Masse ³⁾ gef.	C	H	N	S	Zers. (°C)
<u>39</u>	$\text{RhC}_{47}\text{H}_{42}\text{N}_{50}\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	937,8	59,06 59,27	4,64 5,02	7,32 7,21		
<u>40</u>	$\text{RhC}_{47}\text{H}_{41}\text{N}_{40}\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	922,7	60,00 59,73	4,60 4,39	5,95 5,55		
<u>41</u>	$\text{RhC}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OP}_2\text{S}$	824,7 782 c)	61,10 59,60	4,03 4,52	6,79 5,75		
<u>42</u>	$\text{RhC}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OP}_2$	774,6 860 c)	65,10 62,92	4,30 4,72	7,23 6,96		
<u>43</u>	$\text{RhC}_{44}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{OP}_2 \cdot 1,5 \text{ DMSO}$	834,7	59,30 59,85	4,87 5,06	5,88 5,60	5,05 4,79	
<u>44</u>	$\text{RhC}_{44}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{OP}_2$	834,7 876 d)	62,32 62,49	4,47 4,57	6,71 6,77		
<u>45</u>	$\text{RhC}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}_2\text{S}$	782,6 786 c)	62,69 62,67	4,25 4,93	3,57 3,35	4,00 4,24	
<u>46</u>	$\text{RhC}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{OP}_2 \cdot \text{DMSO}$	780,6	61,54 62,00	4,81 5,09	3,26 3,22		
<u>47</u>	$\text{RhC}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}_2$	766,5 745 c)	64,18 64,85	4,34 4,52	3,65 3,46		
<u>49</u>	$\text{RhC}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OP}_2$	806,6	62,54 61,62	4,12 4,19	6,95 6,62		
<u>50</u>	$\text{RhC}_{47}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{OP}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	938,7	59,00 58,96	4,53 5,09	5,85 5,45		
<u>52</u>	$\text{IrC}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}_2\text{S}$	871,9 840 c)	56,46 56,59	3,80 4,40	3,21 3,31	3,67 3,71	
<u>53</u>	$\text{IrC}_{42}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{OP}_2\text{S} \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	914,0 909 c)	54,65 54,77	3,74 3,94	6,07 5,99		
<u>54</u>	$\text{IrC}_{47}\text{H}_{37}\text{N}_8\text{P}_2\text{S}_2 \cdot \text{THF}$	1084,2	52,90 52,34	4,00 4,03	9,66 9,67		200
<u>56</u>	$\text{PtC}_{38}\text{H}_{68}\text{N}_{80}\text{P}_4\text{OP}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	958,0	47,19 47,04	7,19 7,44	11,58 11,34		170

Verb.	Summenformel	ber. Mol-Masse ^{a)} gef.	C	H	N	Pd	Cl	Zers. (°C)
57	PtC ₄₀ H ₃₈ N ₈ O ₄ P ₂	951,5	50,47 48,88	4,02 4,07	11,77 11,00			210
58	PdC ₃₄ H ₆₂ N ₁₀ P ₂	779,2	52,40 51,43	8,02 8,15	17,97 17,90			225
59	PdC ₃₄ H ₆₂ N ₁₀ P ₂	811,2	50,34 49,02	7,70 6,49	17,27 16,69			275
60	PdC ₄₄ H ₇₈ N ₁₀ O ₁₀ P ₂	1075,5	49,13 49,05	7,31 7,33	13,02 12,51			175
61	PdC ₃₈ H ₆₈ N ₈ O ₄ P ₂	869,3	52,50 51,90	7,88 7,93	12,89 12,50			175
62	PdC ₄₄ H ₇₆ N ₈ O ₁₀ P ₂ ·2 H ₂ O	1045,5	50,55 48,87	7,33 7,46	10,72 10,36			145
63	PdC ₃₂ H ₆₂ N ₆ O ₂ P ₂ ·1,7 H ₂ O	731,1	50,49 50,42	8,65 8,87	11,04 10,99			224
64	PdC ₃₄ H ₆₆ N ₄ O ₄ P ₂ ·0,7 H ₂ O	761,3	52,81 52,80	8,52 8,73	7,25 7,25			194
65	PdC ₄₂ H ₇₆ N ₄ O ₁₂ P ₂	997,4	50,58 50,79	7,68 7,64	5,62 5,55			136
66	PdC ₃₂ H ₆₀ N ₄ O ₄ P ₂	733,2	52,42 53,19	8,25 8,27	7,64 7,43			197
67	PtC ₁₆ H ₂₂ N ₁₀ O ₄	613,5	31,32 32,07	3,61 3,52	22,85 22,51			300
68	Pd ₄ C ₅₈ Cl ₁₆ H ₁₁₆ N ₁₀ P ₄	1715,8 1619, d)	40,60 40,76	6,81 6,94	8,16 8,01	24,80 24,82	12,40 12,42	192
69	Pt ₄ C ₅₈ Cl ₁₆ H ₁₁₆ N ₁₀ P ₄	2070,5 2311, c)	33,65 34,10	5,65 5,77	6,76 7,05			
70	Pd ₂ C ₃₄ Cl ₂ H ₆₂ N ₁₀ P ₂	956,5 958, c)	42,69 42,35	6,53 6,79	14,64 14,73	22,24 21,15	7,40 7,52	285
71	Pd ₂ C ₄₄ H ₇₀ N ₂₀ P ₂ ·5 H ₂ O	1153,8	42,69 42,69	6,23 6,23	22,52 22,52			253
72	Pt ₂ C ₃₄ Cl ₂ H ₆₂ N ₁₀ P ₂	1133,9	36,01 36,29	5,51 4,98	12,35 11,75			210

Verb.	Summenformel	ber. Mol-Masse ^{a)} gef.	C	H	N	Pd	Cl	Zers. (°C)
<u>73</u>	$\text{Pd}_2\text{C}_{32}\text{Cl}_2\text{H}_{60}\text{N}_4\text{P}_{1,5}\text{H}_2\text{O}$	910,5	41,00 41,06	6,77 6,15	5,98 5,96			142
<u>74</u>	$\text{Pd}_2\text{C}_{34}\text{Cl}_2\text{H}_{64}\text{N}_4\text{P}_{2,2}\text{H}_2\text{O}$	938,6	41,90 41,79	7,03 6,68	5,75 5,37			140
<u>75</u>	$\text{Pd}_2\text{C}_{32}\text{Cl}_2\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2$	908,4	42,31 41,93	6,88 6,83	9,25 8,79			183
<u>76</u>	$\text{Pd}_2\text{C}_{44}\text{Cl}_2\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{P}_2$	1222,8	43,22 43,23	6,26 6,34	9,16 8,96			182
<u>77</u>	$\text{Pd}_2\text{C}_{44}\text{Cl}_2\text{H}_{78}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{P}_2$	1252,8	42,18 42,10	6,28 6,33	11,18 10,29			180
<u>79</u>	$\text{Pd}_2\text{Pt}_2\text{C}_{58}\text{Cl}_6\text{H}_{116}\text{N}_{10}\text{P}_4$	1893,1	36,80 37,85	6,18 5,86	7,40 7,66			
<u>80</u>	$\text{Pd}_2\text{C}_{34}\text{Cl}_4\text{H}_{67}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2$	1026,5 ^{c)} 1065	39,78 39,36	6,58 6,37	6,82 6,52	20,73 19,25	13,81 12,94	70
<u>82</u>	$\text{Pt}_2\text{C}_{37}\text{Cl}_4\text{H}_{71}\text{N}_5\text{O}_4$	1243,89	35,72 36,17	5,75 4,00	5,65 6,07			
<u>83</u>	$\text{HgC}_{18}\text{Cl}_2\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_{12}$	816,0	26,43 26,37	2,96 3,51	13,69 13,66			>500

a) Mol-Masse ohne Lösungsmittel;

b) osmometrisch in Aceton;

c) osmometrisch in CHCl_3

d) osmometrisch in Benzol

e) 7,2 mg/ml

f) 15,0 mg/ml

g) ab 130°C rot

Tab. 35 Molare Leitfähigkeit einiger Nucleinbasen- und Nucleosidkomplexe

Verb.	$\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ Mol}}$	Solvens	Verb.	$\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ Mol}}$	Solvens
<u>58</u>	$0,7 \cdot 10^{-3}$	CHCl_3	<u>71</u>	11,4	MeOH
<u>68</u>	0,2	Aceton	<u>72</u>	13,1	MeOH
<u>69</u>	3,5	Aceton	<u>80</u>	0,3	Aceton
<u>70</u>	0,9	Aceton	<u>82</u>	0,2	Aceton

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen mit Nucleinbasen und Nucleosiden beschrieben und die Bindungszentren dieser polyfunktionellen Liganden anhand spektroskopischer Daten (IR, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR) diskutiert. Die $\Delta\sigma$ - und $\Delta\pi$ -Bindungsparameter sowie die Gesamtelektronegativität der Purin- und Pyrimidinbasen werden berechnet.

Reaktionen

Folgende Nucleinbasen und Nucleoside wurden eingesetzt:

a) Purinbasen: Purin, Adenin, Guanin, Hypoxanthin, 6-Mercaptopurin, Xanthin, Theophyllin, Theobromin, Coffein; b) Pyrimidinbasen: Cytosin, Uracil, Thymin, 2-Thiouracil; c) Nucleoside: Adenosin, Guanosin, Xanthosin, Uridin.

Die neutralen Nucleinbasen und Nucleoside (L) reagieren mit den Metallhexacarbonylen der VI.Nebengruppe photochemisch unter Substitution einer CO-Gruppe zu den neutralen Pentacarbonylverbindungen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$); mit den anionischen Purinbasen entstehen die Pentacarbonylmetallate $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ ($\text{M} = \text{W}$), die auch aus $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ durch Abstraktion eines aciden Protons des koordinierten Neutralliganden erhalten werden können. Die anionischen Komplexe werden als AsPh_4^+ -Salze gefällt.

Durch thermische CO-Abspaltung entsteht mit 6-Mercaptopurin das Tetracarbonylderivat $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}]$. Durch Substitution von CO sind auch die Metallcarbonyl-Komplexe, $\text{cis}-[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{BrL}_2]$, $\text{cis}-[\text{M}(\text{CO})_3\text{enL}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{h}^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$ zugänglich. Unter Spaltung der Chlorbrücken in $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ bildet sich mit Isopropylidenguanosin der monomere Komplex $\text{cis}-[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{LCl}]$. Die Nucleinbasen- und Nucleosidverbindungen $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir(I)}, \text{Rh(I)}$; L = Anion der

Nucleinbasen und Nucleoside) werden durch Metathese aus der entsprechenden Chlorverbindung $[MClCO(PPh_3)_2]$ ($M = Ir(I), Rh(I)$) dargestellt; die analoge Reaktion mit dem Monokaliumsalz des 6-Mercaptopurins und 2-Thiouracils führt dagegen zu dem Hydridokomplex $[Ir(H)LCO(PPh_3)_2]$. Neutrales 6-Mercaptopurin wird oxidativ an die "Vaska"-Verbindung unter Bildung von $[IrH(L)_2CO(PPh_3)_2]$ addiert.

Die Umsetzung der Dichloro-Komplexe $[ML'_2Cl_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$; $L' = PBu_3, en_{1/2}, (Ph_2P-(CH_2)_2-PPh_2)_{1/2}$) mit den anionischen Purin- und Pyrimidinbasen führt zu den Bispurinato- bzw. Bispyrimidinato-Verbindungen $[ML'_2L_2]$. Dimeres, chlorverbrücktes $[M(PBu_3)_2Cl_2]_2$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) liefert mit Adenin und K-Adeninat in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Reaktionspartner die mehrkernigen Verbindungen $[M(PBu_3)LCl]_2$, $[M_2(PBu_3)_2Cl_3L]_2$ und $[M(PBu_3)_2L_2]_2$. $[M(PBu_3)LCl]_2$ ($M = Pd(II), L = Adeninat$) reagiert mit $[Pd(PBu_3)Cl_2]_2$ zu $[Pd_2(PBu_3)_2Cl_3L]_2$, das mit PR_3 ($R = Ph, Bu$) in $[Pd(PR_3)_2Cl_2]$ und $[PdPBu_3Cl]_2$ gespalten wird. Letzterer Komplex reagiert mit K-Adeninat in Gegenwart von PBu_3 zu $[Pd(PBu_3)_2L_2]$ und in Abwesenheit von PBu_3 zu $[Pd(PBu_3)L_2]_2$. Adenosin bildet mit $[M(PBu_3)Cl_2]_2$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) die Nucleosid-verbrückten Komplexe $[M_2(PBu_3)_2Cl_4L]$.

1,3,7,9-Tetramethylxanthiniumperchlorat wird mit $Hg(II)$ -Acetat am C(8)-Atom metalliert.

Bindungsverhältnisse

Die aus den Kraftkonstanten k_{CO} berechneten Graham'schen $\Delta\sigma$ - und $\Delta\pi$ -Bindungsparameter zeigen, daß in dem System $[W(CO)_5L]$ die Nucleinbasen und Nucleoside stärkere π -Donoren als Cyclohexylamin sind; durch Deprotonierung des aciden NH nimmt das

π -Donorvermögen der Purin- und Pyrimidinbasen zu. In der Reihe $[\text{MLCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) weisen die Gesamtelektronegativitäten auf eine gewisse π -Acidität der Purin- und Pyrimidinbasen hin.

Die Aminopurine Adenin und Adenosin können als einzähnige und brückenbildende Liganden auftreten. Aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen wird eine Koordination über die exocyclische Aminogruppe ausgeschlossen. Die Bindung der Übergangsmetalle erfolgt stets über die Ring-N-Atome. In den einkernigen Adeninat-komplexen wird eine Koordination des Metalls am Imidazolring angenommen.

Für den dimeren Adenosinkomplex

$$\text{Bu}_3\text{P}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{M}}}-\text{Adenosin}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{M}}}-\text{PBu}_3$$

($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$) weisen die Koordinationsverschiebungen der ^{13}C -Signale auf eine N(1), N(7)-verbrückte Struktur hin.

Die Oxopurinbasen koordinieren nicht über die exocyclische CO-Gruppe. In den Nucleosid-Anionen Inosinat, Guanosinat und Xanthosinat liegt eine Metall-N(7)-Bindung vor. Für die anionischen Nucleinbasen Hypoxanthinat, Guaninat und Xanthinat wird eine Wasserstoffwanderung vom Imidazolring zum Pyrimidinring im komplexgebundenen Liganden nicht ausgeschlossen. Durch selektive Methylierung potentieller Donoratome ist die Koordination von Theophyllinat über den Imidazolring und vom Theobrominat über den Pyrimidinring festgelegt. Theobrominat ist ein schwacher Donorligand. Coffein koordiniert über N(9).

Ebenso kann in den Pyrimidonen eine Koordination über die Ring-(N)-Atome angenommen werden. Das Uridinat-Anion koordiniert über N(3). In Cytosinat, Thyminat und Uracilat läßt sich eine N(1), N(3)-Bindungsisomerie nicht ausschließen.

In allen beschriebenen 6-Mercaptopurin- und 2-Thiouracilkomplexen liegt eine Metall-Schwefel-Bindung vor. Dabei können die Thiobasen als einzähnige Liganden oder als Chelatbildner auftreten. Damit unterscheiden sich die Thio-analogen Purin- und Pyrimidinbasen grundsätzlich von den Oxopurinen und Pyrimidonen, für die keine Bindung über die exocyclische Keto-Gruppe beobachtet wird.

Literaturverzeichnis

- 1) B.Rosenberg, L.van Camp und T.Krigas, Nature 205,698(1965)
- 2) T.A.Connors und J.J.Roberts, Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy, Springer Verlag, 1974
- 3) J.J.Roberts und J.M.Pascoe, Nature 235,282(1972)
- 4) J.P.Macquet und T.Theophanides, Biopolymers 14,781(1975)
- 5) J.P.Macquet und T.Theophanides, Bioinorg.Chem.5,59(1975)
- 6) P.Brookes und P.D.Lawley, Biochem.J.80,496 (1961)
- 7) A.Kossel, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem. 12,241(1888)
- 8) C.Wulff, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem.17,468(1893)
- 9) H.Krüger, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem.24,364(1898)
- 10) K.Joshimura, Hoppe-Seyler's Z.Physiol-Chem.86,178(1913)
- 11) F.Calzolari, Gazz.Chim.Ital. 42,15(1912)
- 12) R.Klimek und J.K.Parnas, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem.218,30(1933)
- 13) A.F.Schütz und B.Umschweif, Biochem.Z.268,326(1934)
- 14) R.M.Izatt, J.J.Christensen und H.Rytting, Chem.Rev.71,439(1971);
R.Phillips, Chem.Rev.66,501(1966); G.L.Eichhorn, Inorganic Biochemistry Vol.2, Elsevier Scientific Publishing Company (1973)
- 15) U.Weser, Structure and Bonding 5,41(1968)
- 16) Th.A.Glassman, G.Klopman und C.Cooper, Biochemistry 12,5013(1973)
- 17) G.K.R.Makar und D.R.Williams, J.Inorg.Nucl.Chem. 36,1675(1974)
- 18) P.W.Schneider, H.Brintzinger und H.Erlenmeyer, Helv.Chim.Acta 47,992(1964)
- 19) D.J.Szalda, L.G.Marzilli und Th.J.Kistenmacher, Biochem. Biophys.Res.Comm. 63,601(1975)
- 20) L.G.Marzilli, Th.J.Kistenmacher und Ch.H.Chang, J.Amer.Chem. Soc. 95(1973)
- 21) Th.Sorrell, L.G.Marzilli und Th.J.Kistenmacher, J.Amer.Chem. Soc. 98,2181(1976)

- 22) G.Weitzel und Th.Spehr, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem. 313,
212(1958)
- 23) A.Albert, Biochem.J. 54, 646(1953)
- 24) R.Weiss und H.Venner, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem. 341,
229(1965)
- 25) A.T.Tu und Ch.G.Friederich, Biochemistry 7, 4367(1968)
- 26) A.T.Tu und J.A.Reinosa, Biochemistry 5, 3375(1966)
- 27) K.V.Giri und P.S.Rao, Proc.Indian Acad.Sci. B24, 264(1946)
- 28) K.Kustin und M.A.Wolff, J.Chem.Soc., Dalton 1973, 1031
- 29) I.Bayer, E.Posgay und P.Majlat, Pharm.Zhalle 101, 476(1962)
- 30) R.Weiss und H.Venner, Monatsber.Dtsch.Akad.Wiss.Berlin 13,
324(1971)
- 31) R.Weiss und H.Venner, Monatsber.Dtsch.Akad.Wiss.Berlin
13, 199(1971)
- 32) G.L.Eichhorn, P.Clark und E.D.Becker, Biochemistry 5, 245(1966)
- 33) T.Jokono, Sh.Shimakowa, H.Fukui und J.Sohma, Nippon Kagaku
Kaisha 1973, 201
- 34) S.Mansy, B.Rosenberg und A.J.Thomson, J.Amer.Chem.Soc. 95,
1633(1973)
- 35) H.Reinert und R.Weiss, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem. 350,
1321(1969)
- 36) R.C.Lord und G.J.Thomas, Jr., Biochim.Biophys.Acta 142, 1(1967)
- 37) L.S.Kan und N.C.Li, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4823(1970)
- 38) S.Mansy, Th.E.Wood, J.C.Sproles und R.S.Tobias, J.Amer.Chem.
Soc. 96, 1762(1974)
- 39) S.M.Wang und N.C.Li, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5069(1968)
- 40) P.C.Kong und Th.Theophanides, Inorg.Chem. 13, 1981(1974)
- 41) G.L.Eichhorn und P.Clark, J.Amer.Chem.Soc. 85, 4020(1963)
- 42) R.B.Simpson, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2059(1964)

- 43) R.Weiss und H.Venner, H.Seyler's Z.Physiol.Chem.333,169(1963)
- 44) J.Ch.Weis, Dissertation Universität München (1972)
- 45) D.J.Braun, The Pyrimidines, Supplement 1, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Wiley-Interscience, New York (1971)
- 46) R.J.Angelici, F.Basolo und A.J.Poe, J.Amer.Chem.Soc. 85,2215 (1963)
- 47) R.J.Angelici und J.J.Hoffmann, Bioinorg.Chem. 1,188(1972)
- 48) M.Wrighton, Inorg.Chem.13,905(1974)
- 49) A.J.Rest und J.R.Sodeau, Chem.Comm. 1975,296
- 50) J.J.Turner, Angew.Chem. 87,326(1975)
- 51) R.N.Perutz und J.J.Turner, Inorg.Chem.14,262(1975)
- 52) E.J.Schier, Dissertation Universität München (1972)
- 53) C.J.Oetker, Dissertation Universität München (1972)
- 54) H.Schumann, O.Stelzer, J.Kuhlmei und U.Niederreuter, Chem.Ber.104,993(1971)
- 55) F.A.Cotton und C.S.Kraihanzel, J.Amer.Chem.Soc. 84,4432(1962)
- 56) M.Herberhold und H.Brabetz, Chem.Ber. 103,3909(1970)
- 57) W.A.G.Graham, Inorg.Chem. 7,315(1967)
- 58) R.A.Brown und G.R.Dobson, Inorg.Chim.Acta 6,65(1972)
- 59) C.S.Kraihanzel und F.A.Cotton, Inorg.Chem. 2,533(1963)
- 60) R.J.Angelici, J.Inorg.Nucl.Chem.28,2627(1966)
- 61) R.J.Angelici und Sr.M.D.Malone, Inorg.Chem. 6,1731(1967)
- 62) J.H.Lister, Purines, The Chemistry of Heterocyclic Compounds 24(II); A.Weissberger und E.C.Taylor, Ed., Wiley-Interscience(1974)
- 63) W.Beck und K.Lottes, Z.Naturforsch.,Teil B 19, 987(1964)
- 64) B.Pullman und A.Pullman, Quantum Biochemistry, Interscience Publishers, New York und London (1963)
- 65) C.L.Hyde und D.J.Darensbourg, Inorg.Chem. 12,1075(1973)
- 66) R.T.Jernigan, R.A.Brown und G.R.Dobson, J.Coord.Chem.2,47(1972)

- 67) D.M.Adams, Metal-Ligand und Related Vabriations, E.Arnold
(Publishers) Ltd London (1967)
- 68) W.Strohmeier und F.J.Müller, Chem.Ber.100,2812(1967)
- 69) W.Strohmeier, J.F.Guttenberg und H.Hellman, Z.Naturforsch.,
Teil B 19,353(1964)
- 70) R.D.Gillard, K.Harrison und H.Mather, J.Chem.Soc., Dalton 1975,
133
- 71) W.Beck, A.Melnikoff und R.Stahl, Chem.Ber. 99,3721(1966)
- 72) E.Uguagliati, G.Deganello und U.Belluco, Inorg.Chim.Acta 9,203
(1974)
- 73) M.F.Lappert et al., J.Chem.Soc., Dalton 1974,1236
- 74) L.Vaska und J.Peone, Chem.Commun.1971,418
- 75) J.K.Wilmshurst, J.Chem.Phys. 28,733(1958)
- 76) Yu.S.Varshavskii, M.M.Singh und N.A.Buzina, Russ.J.Inorg.Chem.
16,725(1971)
- 77) D.H.Wiffen, J.Chem.Soc. 1956,1350
- 78) St.H.Mastin, Inorg.Chem. 13,1003(1974)
- 79) D.H.Adams, J.Chem.Soc. 1964,1771
- 80) M.Keubler, Dissertation Universität München (1975)
- 81) S.R.Fletcher und A.C.Skapski, J.Chem.Soc., Dalton 1972,635
- 82) M.H.B.Stiddard und R.E.Townsend, J.Chem.Soc.(A), 1970,2719
- 83) F.Faraone und V.Marsala, Inorg.Chim.Acta 17,217(1976)
- 84) J.Halpern, Acc.Chem.Res. 3,390(1970)
- 85) D.M.Roundhill, P.B.Tripathy und P.W.Renoe, Inorg.Chem. 10,
727(1971)
- 86) M.Akabar Ali und S.E.Livingstone, Coord.Chem.Rev.13,101(1974)
- 87) T.Gaines und D.M.Roundhill, Inorg.Chem. 13,2521(1974)
- 88) F.Basolo und R.G.Pearson, Mechanismen in der anorganischen
Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1973)

- 89) U.Belluco, Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum, Academic Press, London und New York (1974)
- 90) F.R.Hartley, The Chemistry of Platinum und Palladium, Applied Science Publishers Ltd London (1973)
- 91) S.Kirschner, Y.K.Wei, D.Francis und J.G.Bergman, J.Med.Chem. 9,369(1966)
- 92) A.A.Grinberg, Y.S.Varshavskii, M.J.Gel'fman, N.V.Kiseleva und D.B.Smolenskaya, Russ.J.Inorg.Chem.13,422(1968)
- 93) M.F.Gel'fman und N.A.Kustova, Russ.J.Inorg.Chem. 14,110(1969)
- 94) J.Jonas und J.Gut, Collect.Czech.Chem.Comm. 27,716(1962)
- 95) N.Hadjiliadis und T.Theophanides, Inorg.Chim.Acta 15,167(1975)
- 96) N.Hadjiliadis und T.Theophanides, Inorg.Chim.Acta 16,77(1976)
- 97) N.Hadjiliadis und T.Theophanides, Inorg.Chim.Acta 16,67(1976)
- 98) N.Hadjiliadis, P.Kourounakis und T.Theophanides, Inorg.Chim. Acta 7,226(1973)
- 99) P.C.Kong und T.Theophanides, Inorg.Chem.13,1981(1974)
- 100) P.C.Kong und T.Theophanides, Bioinorg.Chem. 5,51(1975)
- 101) P.C.Kong und T.Theophanides, Inorg.Chem. 13,1167(1974)
- 102) J.P.Davidson, P.J.Faber, R.G.Fischer, S.Mansy, H.J.Peresie, B.Rosenberg und L.Van Camp, Cancer Chemother.Rep. 59,287 (1975)
- 103) J.Powell und A.S.K.Chan,Abstracts,XVII International Conference on Coordination Chemistry, Hamburg (1976)
- 104) J.A.G.Ross, A.J.Thomson und S.Mansy, J.Amer.Chem.Soc.96,6484(1974)
- 105) D.M.Goodgame, J.Jeeves, F.L.Phillips und A.Skapski, Biochim. Biophys.Acta 378,153(1975)
- 106) A.Terzis, Inorg.Chem.15,793(1976)
- 107) P.C.Kong und F.D.Rochon, Chem.Comm. 1975,599
- 108) H.J.Heitner und S.J.Lippard, Inorg.Chem. 13,815(1974)
- 109) C.J.L.Lock, R.A.Speranzini und J.Powell, Can.J.Chem. 54,53(1976)

- 110) R.W.Gellert und R.Bau, J.Amer.Chem.Soc. 97,7379(1975)
- 111) D.J.Nelson, Ph.L.Yeagle, Th.L.Miller und R.B.Martin,
Bioinorg.Chem. 5,353(1976)
- 112) G.Y.H.Chu und R.S.Tobias, J.Amer.Chem.Soc. 98,2641(1976)
- 113) W.M.Latimer, Oxidation Potentials, 2nd Edn., Prentice Hall,
New York (1952)
- 114) M.Cusumano, G.Faraone, V.Ricevuto, R.Romeo und M.Trozzi,
J.C.S.Dalton 1974,490
- 115) C.L.Angell, J.Chem.Soc. 1961,504
- 116) A.W.Verstuyft, J.H.Nelson und L.W.Cary, Inorg.Nucl.Chem.Lett.
12,53(1976)
- 117) B.E.Mann, C.Masters, B.L.Shaw, R.M.Slade und R.E.Stainbank,
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 7,881(1971)
- 118) A.Pidcock, R.E.Richards und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc.(A) 1966,1707
- 119) W.Beck und W.P.Fehlhammer, MTP International Review of Science.
Inorg.Chem.Ser. 1, Vol.II, 253(1972)
- 120) H.J.Schönherr und H.W.Wanzlick, Chem.Ber. 103,1037(1970)
- 121) C.Nicolau und K.Hildenbrand, Z.Naturforsch., Teil C 29,475(1974)
- 122) M.W.Hanna und A.Sandoval, Biochim.Biophys.Acta 155,433(1968)
- 123) K.Öfele, J.Organomet. Chem. 12,P42(1968)
- 124) P.J.Frazer, W.R.Roper und F.G.A.Stone, J.Chem.Soc.Dalton 1974,102
- 125) H.J.Krentzien, M.J.Clarke und H.Taube, Bioinorg.Chem. 4,143(1975)
- 126) S.Mansy und R.S.Tobias, Inorg.Chem. 14,287(1975)
- 127) R.M.K.Dale, D.C.Livingston und D.C.Ward, Proc.Nat.Acad.Sci.USA
70,2238(1973)
- 128) M.H.Chisholm und S.Godleski, Progr. Inorg.Chem.20,299(1976)
- 129) Th.J.Kistenmacher, D.J.Szalda und L.G.Marzilli, Inorg.Chem.14,
1686(1975)
- 130) Th.J.Kistenmacher und D.J.Szalda, Acta Cryst.B 31, 90(1975)
Th.J.Kistenmacher, Acta Cryst.B 31,85(1975)

- 131) M.Ogawa und T.Sakaguchi, Chem.Pharm.Bull.19,1650(1971)
- 132) K.A.Hartman, Jr., Biochim.Biophys.Acta 138,192 (1967)
- 133) I.P.Khullar und U.Agarwala, Aust.J.Chem. 27,1877(1974)
- 134) J.Brigando und D.Colaitis, Bull.Soc.Chim.France 10,3445(1969)
- 135) J.Brigando und D.Colaitis, Bull.Soc.Chim.France 10,3449(1969)
- 136) D.Craciunescu und Al.Fruma, Inorg.Chim.Acta 4,287(1970)
- 137) S.Mansy und R.S.Tobias, J.Amer.Chem.Soc. 96,6874(1974)
- 138) S.Mansy, J.P.Frick und R.S.Tobias, Biochim.Biophys.Acta 378,
319(1975)
- 139) S.Mansy und R.S.Tobias, Biochemistry 14,2952(1975)
- 140) G.Y.H.Chu und R.S.Tobias, J.Amer.Chem.Soc. 98,2641(1976)
- 141) R.S.Tobias, G.H.Y.Chu und H.J.Peresie, J.Amer.Chem.Soc. 97,
5305(1975)
- 142) K.Podder, S.K.Rengan und R.Navalgund, J.Magn.Reson. 15,254(1974)
- 143) R.Basosi, E.Gaggelli, E.Tiezzi und G.Valensin, J.Chem.Soc.,
Perkin II 1975, 423; W.Lohmann, M.Hillerbrand und M.Klenert,
Z.Naturforsch., Teil C 29,667 (1974)
- 144) L.Pellerito, G.Ruisi, N.Bertazzi, M.T.Giudice und R.Barbieri,
Inorg.Chim.Acta 17,L9(1976)
- 145) S.J.Beveridge und W.R.Walker, Aust.J.Chem. 27,2563(1974)
- 146) S.M.Wang und N.C.Li, J.Amer.Chem.Soc. 88,4592(1966)
- 147) L.S.Kan und N.C.Li, J.Amer.Chem.Soc. 92,281(1970)
- 148) F.Jordan und B.Y.McFarquhar, J.Amer.Chem.Soc. 94,6557(1972)
- 149) A.Fratiello, R.E.Schuster und G.Bartolini, J.Amer.Chem.Soc.
92,2304(1970)
- 150) W.R.Walker, J.M.Guo und N.C.Li, Aust.J.Chem. 26,2391(1973)
- 151) S.Shimokawa, H.Fukui, J.Sohma und K.Hotta, J.Amer.Chem.Soc.,
95,1777(1973)
- 152) J.A.Montgomery und H.Thomas, J.Org.Chem. 31,1411(1966)

- 153) J.A.Glasel, Progr.Inorg.Chem. 18,383(1973)
- 154) W.G.Espersen, W.C.Hutton, S.T.Chow und R.B.Martin, J.Amer. Chem.Soc. 96,8111(1974)
- 155) L.G.Marzilli, W.C.Trogler, D.P.Hollis, T.J.Kistenmacher, C.H.Chang und B.E.Hanson, Inorg.Chem. 14,2568(1975)
- 156) G.L.Eichhorn, N.A.Berger, J.J.Butzow, P.Clark, J.M.Rifkind, Y.A.Shin und E.Tarien, Bioinorganic Chemistry, Amer.Chem. Soc., Publ.No.100(1971)
- 157) G.Kotowycz, Can.J.Chem. 52,924(1974)
- 158) G.Kotowycz und O.Suzuki, Biochemistry 12,3434(1973)
- 159) G.Kotowycz und K.Hayamizu, Biochemistry 12,517(1973);
K.W.Jenette, S.J.Lippard und D.A.Ucko, Biochem.Biophys.Acta 402,403(1975)
- 160) J.A.Happe und M.Morales, J.Amer.Chem.Soc. 88,2077(1966)
- 161) T.P.Glassman, C.Cooper, L.W.Harrison und T.Swift, Biochemistry 10,843(1971)
- 162) G.R.Clark und J.D.Orbell, Chem.Comm. 1974,139
- 163) J.Elguero, C.Marzin, A.R.Katritzky und P.Linda, Advances in Heterocyclic Chemistry, Supplement 1, The Tautomerism of Heterocycles, Academic Press, New York-San Francisco-London (1976)
- 164) R.J.Pugmire und D.M.Grant, J.Amer.Chem.Soc. 93,1880(1971)
- 165) A.Novak, A.Lautie und M.L.Josien, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry und Biochemistry 4, 258 (1972)
- 166) A.Lautie und A.Novak, J.Chim.Phys. 65,1359(1968)
- 167) D.Dreyfus, G.Dodin, O.Bensaude und E.Dubios, J.Amer.Chem.Soc. 97,2369(1975)
- 168) N.A.Berger und G.L.Eichhorn, Biochemistry 10,1847(1975)
- 169) Y.Kyogoku, R.C.Lord und A.Rich, J.Amer.Chem.Soc. 89,496(1967)
- 170) S.F.Mason, J.Chem.Soc. 1958,3619
- 171) W.J.Orville-Thomas, Chem.Rev. 57,1179(1957)

- 172) G.Brink und J.W.Bayles, Spectrochim.Acta, Teil A 30, 835 (1974)
- 173) D.Cook, Can.J.Chem. 41, 515 (1963)
- 174) T.Sasaki und F.Matsunaga, Bull.Chem.Soc. Jap. 42, 1308 (1969)
- 175) J.P.LeRolland und R.Freyman, C.R.Acad.Sci., Ser. C 276, 727 (1973)
- 176) A.Lautie und A.Novak, J.Chim.Phys. 71, 415 (1974)
- 177) G.P.Zhizhina und E.F.Oleinik, Russ.Chem.Rev. 41, 258 (1972)
- 178) T.Shimanouchi, M.Tsuboi und Y.Kyogoku, Adv.Chem.Phys. 7, 435 (1964)
- 179) M.Tsuboi, Y.Kyogoku und T.Shimanouchi, Biochim.Biophys.Acta 55, 1 (1962)
- 180) R.Wagner und W.von Philipsborn, Helv.Chim.Acta 54, 1543 (1971)
- 181) F.J.Bullock und O.Jardetzky, J.Org.Chem. 29, 1988 (1964)
- 182) W.C.Coburn, Jr., M.C.Thorpe, J.A.Montgomery und K.Hensen, J.Org.Chem. 30, 1114 (1965)
- 183) W.Cochran, Acta Cryst. 4, 81 (1951)
- 184) E.Breitmaier und W.Voelter, Tetrahedron 30, 3941 (1974)
- 185) M.Th.Chenon, R.J.Pugmire, D.M.Grant, R.P.Panzica und L.P.Townsend, J.Amer.Chem.Soc. 97, 4636 (1975)
- 186) A.J.Jones, D.M.Grant, M.W.Winkley und R.K.Robins, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4079 (1970)
- 187) M.Th.Chenon, R.J.Pugmire, D.M.Grant, R.P.Panzica und L.P.Townsend, J.Amer.Chem.Soc. 97, 4627 (1975)
- 188) K.W.Jenette, S.J.Lippard und D.A.Ucko, Biochim.Biophys.Acta 402, 403 (1975)
- 189) M.Tomasz, Biochim.Biophys.Acta 199, 18 (1970)
- 190) G.Zassinovich, G.Mestroni und A.Camus, J.Organomet.Chem. 91, 379 (1975)
- 191) L.J.Basile, D.L.Kovacic und J.R.Ferraro, Inorg.Chem. 6, 406 (1967)
- 192) E.Sletten und M.Ruud, Acta Cryst. B 31, 982 (1975)

- 193) L.Srinivasan und M.R.Taylor, *Cnem.Comm.* 1970, 1669
- 194) E.Sletten und B.Thorstensen, *Acta Cryst.* B 30, 2438 (1974)
- 195) Th.J.Kistenmacher, *Acta.Cryst.* B 30, 1610 (1974)
- 196) Th.J.Kistenmacher, L.G.Marzilli und Ch.H.Chang, *J.Amer.Cnem.Soc.* 95, 5817 (1973)
- 197) P.de Meester, D.M.L.Goodgame, K.A.Price und A.C.Skapski, *Biochim.Biophys.Res.Comm.* 44, 510 (1971)
- 198) P.deMeester, D.M.L.Goodgame, D.J.Richman und A.C.Skapski, *Nature* 242, 257 (1973)
- 199) P.deMeester, D.M.L.Goodgame, A.C.Skapski und Z.Warneke, *Biochim.Biophys.Acta* 324, 301 (1973)
- 200) C.Gagnon und A.L.Beauchamp, *Inorg.Chim.Acta* 14, L52 (1975)
- 201) P.deMeester und A.C.Skapski, *J.Chem.Soc. Dalton* 1972, 2400
- 202) A.Terzis, A.L.Beauchamp und R.Rivest, *Inorg.Chem.* 12, 1166 (1975)
- 203) P.deMeester, D.M.L.Goodgame, K.A.Price und A.C.Skapski, *Nature* 229, 191 (1971)
- 204) E.Sletten, *Acta Cryst.* B 25, 1480 (1969)
- 205) D.J.Szalda, Th.J.Kistenmacher und L.G.Marzilli, *Inorg.Chem.* 14, 2623 (1975)
- 206) M.J.McCall und M.R.Taylor, *Biochim.Biophys.Acta* 390, 137 (1975)
- 207) K.G.Rao und C.N.R.Rao, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. II* 1973, 889
- 208) R.Bonaccorsi, A.Pullman, E.Scrocco und J.Tomasi, *Theor.Chim. Acta* 24, 51 (1972)
- 209) H.G.Ringertz, *The Jerusalem Symposia on Quantumchemistry and Biochemistry* 4, 61 (1972)
- 210) D.J.Szalda, Th.J.Kistenmacher und L.G.Marzilli, *Inorg.Chem.* 14, 2623 (1975)
- 211) J.F.Conn, J.J.Kim, F.L.Suddath, P.Blattmann und A.Rich, *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 7152 (1974)

- 212) M.Authier-Martin und A.L.Beauchamp, Can.J.Chem. 53,2345(1975)
- 213) R.C.Lord und G.J.Thomas,Jr., Spectrochim.Acta A 23, 2551(1967)
- 214) D.Cook und Z.R.Regnier, Can.J.Chem. 45,2899(1967)
- 215) H.T.Miles, F.B.Howard und J.Frazier, Science 142,1458(1963)
- 216) W.H.Baddley, J.Amer.Chem.Soc. 90,3705(1968)
- 217) J.P.Le Rolland und R.Freyman, C.R.Acad.Sci.Ser. C 276,827(1973)
- 218) G.Bandoli, M.G.Biagini, D.A.Clemente und G.Rizzardi,
Inorg.Chim.Acta 20,71(1976)
- 219) H.Susi, J.S.Ard und J.M.Purcell, Spectrochim.Acta A 29,725(1973)
- 220) H.T.Miles, F.B.Howard und J.Frazier, Science 142,1458(1963)
- 221) D.J.Brown und S.F.Mason, J.Chem.Soc. 1957,682
- 222) A.Psoda und D.Shugar, Biochim.Biophys.Acta 247,507(1971)
- 223) E.Sletten, Chem.Comm. 1971,558
- 224) E.Sletten, Acta Cryst. B 30,1961(1974)
- 225) E.Sletten, Acta Cryst. B 26, 1609(1970)
- 226) D.M.L.Goodgame, I.Jeeves, F.J.Philipps und A.C.Skapski,
Biochim.Biophys.Acta 378,153(1975)
- 227) M.Sundaralingam und I.A.Carrabine, J.Mol.Biol.61,287(1971)
- 228) M.R.Caira, L.R.Nassimbeni und A.L.Rodgers, Acta Cryst. B 31,
1112(1975)
- 229) L.G.Marzilli, L.A.Epps, T.Sorrell und T.J.Kistenmacher,
J.Amer.chem.Soc. 97,3351(1975)
- 230) T.Sorrell, L.G.Marzilli und T.J.Kistenmacher, J.Amer.chem.Soc.
98,2181(1976)
- 231) W.Beck und E.Schier, Z.Naturforsch., Teil B 25,221(1970)
- 232) D.Lichtenberg, F.Bergmann und Z.Neiman, J.Chem.Soc. C 1971,1676
- 233) D.Cock und Z.R.Regnier, Can.J.Chem. 45,2895(1967)
- 234) L.C.Synder, R.G.Shulman und D.B.Neumann, J.Chem.Phys. 53,256
(1970)
- 235) J.Pitha, R.N.Jones und P.Pithova, Can.J.Chem.44,1045(1966)

- 236) H.Susi und J.S.Ard, Spectrochim.Acta A 27,1549(1971)
- 237) D.J.Szalda, L.G.Marzilli und T.J.Kistenmacher,
Biochem.Biophys.Res.Comm. 63,601(1975)
- 238) T.J.Kistenmacher, T.Sorrell und L.G.Marzilli,
Inorg.Chem. 14,2479(1975)
- 239) G.W.Hunt und E.L.Amma, Chem.Comm. 1973,869
- 240) G.V.Kazakova, Zh.Obshch.Khim. 38,160(1968)[C.A.69,81952m(1968)]
- 241) J.Pitha und S.Vasickova, Collect.Czech.Chem.Comm. 30,1792(1965)
- 242) Abstracts of Papers, XVII International Conference on Coordi-
nation Chemistry, Hamburg (Sept.1976):
R.S.Tobias, G.Y.H.Chu, R.W.Chrisman und S.Mansy, S.152;
J.Dehand und J.Jordanov, S.154; Yu.Sh.Moshkovski, I.A.Zakharova,
I.J.Suraikina und L.M.Fonstein, S.155; M.M.Khan, P.T.Khan,
Somaya julu und Aneesa, S.156; L.Doza und M.T.Beck, S.157;
K.P.Beaumont, M.J.Cleare, C.A.McAuliffe und P.Melius, S.158;
K.P.Beaumont und C.A.McAuliffe S.159; J.Powell und A.S.K.Chan,
S.288; P.R.Mitchell und H.Sigel, S.289
- 243) P.C.Kong, D.Iyamuremye und F.D.Rochon, Bioinorg.Chem. 6,83(1976)
- 244) L.G.Purnell und D.J.Hodgson, J.Amer.Chem.Soc. 98,4759(1976)
- 245) W.Strohmeier, K.Gerlach und D.v.Hobe, Chem.Ber. 94,164(1961)
- 246) W.Strohmeier und F.J.Müller, Chem.Ber. 102,3608(1969)
- 247) P.Balke, J.Prakt.Chem. 47,537(1893)
- 248) E.W.Abel und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1959,1501
- 249) C.S.Kraihanzel und F.A.Cotton, Inorg.Chem. 2,533(1963)
- 250) J.A.McCleverty und G.Wilkinson, Inorg.Synth. 8,211(1966)
- 251) J.P.Collman, C.T.Sears und M.Kubota, Inorg.Synth. 11,101(1968)
- 252) D.Evans, J.A.Osborn und G.Wilkinson, Inorg.Synth. 11,99(1968)
- 253) G.B.Kaufmann und L.A.Teter, Inorg.Synth. 7,245(1963)

- 254) A.D.Westland, J.Chem.Soc.1965,3060
- 255) F.G.Mann und D.Purdie, J.Chem.Soc.1935,1549
- 256) G.W.Watt und D.G.Upchurch, J.Amer.Chem.Soc. 90,914(1968)
- 257) F.R.Hartley, Organomet.Chem.Rev., Sect. A 6, 119(1970)
- 258) J.Chatt und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc.1955,2787
- 259) H.Bredereck, G.Kupsch und H.Wieland, Chem.Ber. 92,566(1959)



Lebenslauf

Nikolaus Kottmair, geb. am 30.7.1946

Geburtsort München-Gauting

Eltern Dipl.-Ing. Wilhelm Kottmair
Ursula Kottmair, geb. Keller

Ausbildung 1952-1957 Volksschule Gauting
1957-1966 Max-Planck-Gymnasium München-Pasing
Okt. 1966 Wehrdienst

bis März 1968

Mai 1968 Studium der Chemie an der
Universität München

März 1970 Diplomchemikervorprüfung

Juli 1972 Diplomchemikerhauptprüfung

April 1973 Abschluß der Diplomarbeit
bei Prof.Dr.W.Beck

ab Mai 1973 Doktorarbeit am Institut für
Anorg. Chemie der Universität
München bei Prof.Dr.W.Beck

Aug. 1973 Promotionsstipendium des

bis Jan. 1976 Freistaats Bayern

ab Febr.1976 Wissenschaftlicher Angestellter

